

RECEIVED
FEB 20 2002
HHS 11:57
NESH CENTER 1800/2900

APPLICANTS	:	HEINRICH GERS-BARLAG ET AL
SERIAL NO.	:	08/987,468
FILED	:	December 10, 1997
FOR	:	SUNSCREEN PREPARATIONS CONTAINING SURFACE- ACTIVE MONO- OR OLIGOGLYCERYL COMPOUNDS, WATER SOLUBLE UV FILTER SUBSTANCES AND, IF DESIRED, INORGAINC MICROPIGMENTS
ART UNIT	:	1616
EXAMINER	:	M. Lamm

Hon. Commissioner of Patents
Washington, D.C. 20231

SIR:

Appended hereto is a certified English language translation of German Application No. 196 51 478.9 filed December 11, 1996, from which the present application claims priority, as well as another certified copy of the priority document itself.

Applicant requests that this document be made of record in the above identified application, and that all rejections based on U.S. Patent No. 5,876,702 be withdrawn.

CONDITIONAL PETITION FOR EXTENSION OF TIME

If any extension of time for this response is required, Applicant requests that this be considered a petition therefor. Please charge the required petition fee to Deposit Account No. 14-1263.

ADDITIONAL FEE

Please charge any insufficiency of fees, or credit any excess, to Deposit Account No. 14-1263.

Respectfully submitted,

NORRIS, McLAUGHLIN & MARCUS, P.A.

By 

Kurt G. Briscoe
Reg. No. 33,141

KGB/ja
220 East 42nd Street
30th Floor
New York, New York 10017
Tel.: (212) 808-0700
Fax: (212) 808-0844

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 196 51 478.9

Anmeldetag: 11. Dezember 1996

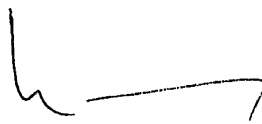
Anmelder/Inhaber: Beiersdorf AG, Hamburg/DE

Bezeichnung: Lichtschutzzubereitungen mit einem Gehalt an oberflächenaktiven Mono- bzw. Oligoglycerylverbindungen, wasserlöslichen UV-Filtersubstanzen und ggf. anorganischen Mikropigmenten

IPC: A 61 K 7/42

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 6. Dezember 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



Hoiß

**Beiersdorf Aktiengesellschaft
Hamburg**

Beschreibung

**Lichtschutzzubereitungen mit einem Gehalt an oberflächenaktiven Mono-
bzw. Oligoglycerylverbindungen, wasserlöslichen UV-Filtersubstanzen und
ggf. anorganischen Mikropigmenten**

Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische und dermatologische Lichtschutzzubereitungen, insbesondere hautpflegende kosmetische und dermatologische Lichtschutzzubereitungen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung wasserfeste Lichtschutzzubereitungen.

Die schädigende Wirkung des ultravioletten Teils der Sonnenstrahlung auf die Haut ist allgemein bekannt. Während Strahlen mit einer Wellenlänge, die kleiner als 290 nm ist (der sogenannte UVC-Bereich), von der Ozonschicht in der Erdatmosphäre absorbiert werden, verursachen Strahlen im Bereich zwischen 290 nm und 320 nm, dem sogenannten UVB-Bereich, ein Erythem, einen einfachen Sonnenbrand oder sogar mehr oder weniger starke Verbrennungen.

Als ein Maximum der Erythemwirksamkeit des Sonnenlichtes wird der engere Bereich um 308 nm angegeben.

Zum Schutze gegen UVB-Strahlung sind zahlreiche Verbindungen bekannt, bei denen es sich zumeist um Derivate des 3-Benzylidencamphers, der 4-Aminobenzoesäure, der Zimtsäure, der Salicylsäure, des Benzophenons sowie auch des 2-Phenylbenzimidazols handelt.

Auch für den Bereich zwischen etwa 320 nm und etwa 400 nm, den sogenannten UVA-Bereich, ist es wichtig, Filtersubstanzen zur Verfügung zu haben, da auch

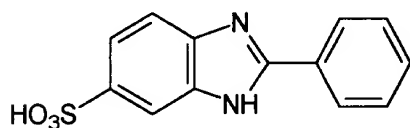
dessen Strahlen Schäden hervorrufen können. So ist erwiesen, daß UVA-Strahlung zu einer Schädigung der elastischen und kollagenen Fasern des Bindegewebes führt, was die Haut vorzeitig altern läßt, und daß sie als Ursache zahlreicher phototoxischer und photoallergischer Reaktionen zu sehen ist. Der schädigende Einfluß der UVB-Strahlung kann durch UVA-Strahlung verstärkt werden.

Die UV-Strahlung kann aber auch zu photochemischen Reaktionen führen, wobei dann die photochemischen Reaktionsprodukte in den Hautmetabolismus eingreifen.

Vorwiegend handelt es sich bei solchen photochemischen Reaktionsprodukten um radikalische Verbindungen, z.B. Hydroxylradikale. Auch undefinierte radikalische Photoprodukte, welche in der Haut selbst entstehen, können aufgrund ihrer hohen Reaktivität unkontrollierte Folgereaktionen an den Tag legen. Aber auch Singulett-sauerstoff, ein nichtradikalischer angeregter Zustand des Sauerstoffmoleküls kann bei UV-Bestrahlung auftreten, ebenso kurzlebige Epoxide und viele Andere. Singulett-sauerstoff beispielsweise zeichnet sich gegenüber dem normalerweise vorliegenden Triplett-sauerstoff (radikalischer Grundzustand) durch gesteigerte Reaktivität aus. Allerdings existieren auch angeregte, reaktive (radikalische) Triplettzustände des Sauerstoffmoleküls.

Ferner zählt UV-Strahlung zur ionisierenden Strahlung. Es besteht also das Risiko, daß auch ionische Spezies bei UV-Exposition entstehen, welche dann ihrerseits oxidativ in die biochemischen Prozesse einzugreifen vermögen.

Die 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure bzw. ihre Salze, insbesondere das Natrium-, das Kalium und das TEA-Salz, beispielsweise erhältlich unter der Bezeichnung Eusolex® 232 der Merck AG, welches sich durch folgende Strukturformel auszeichnet:



ist eine an sich vorteilhafte, in Wasser lösliche UV-Filtersubstanz.

UV-Absorber bzw. UV-Reflektoren sind die meisten anorganischen Pigmente, die bekannterweise in der Kosmetik zum Schutze der Haut vor UV-Strahlen verwendet werden. Dabei handelt es sich um Oxide des Titans, Zinks, Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums, Cers und Mischungen davon, sowie Abwandlungen.

Die anorganischen Pigmente zeichnen sich an sich durch gute Lichtschutzwirkung aus. Sie haben jedoch den Nachteil, daß es schwierig ist, sie in befriedigender Weise solchen Formulierungen einzuverleiben. Nur wenn die Partikel in der endgültigen Formulierung sehr klein sind, werden sie nach dem Auftragen auf die Haut nicht als störendes „Weißein“ (Bildung von weißen Flecken auf der Haut) beobachtet. Üblicherweise liegen die Partikelgrößen solcher Pigmente im Bereich unter 100 nm. In einer herkömmlichen Emulsion neigen die Partikel mehr oder weniger stark zur Zusammenlagerung zu Agglomeraten, welche bereits unter dem Lichtmikroskop zu erkennen sind. Solche Agglomeration ist ferner nicht mit dem Herstellungsprozeß einer entsprechenden Zubereitung abgeschlossen, sondern setzt sich während der Lagerung fort. Das „Weißein“ kann sich daher über einen längeren Zeitraum noch verstärken. Auch kann das Ausölen oder gar Brechen einer Emulsion mittel- oder langfristig Folge einer derartigen Agglomeration sein.

Ein weiterer Nachteil des Einsatzes anorganischer Pigmente in kosmetischen Formulierungen ist, daß solche Pigmente in den weitaus meisten Fällen zu starker Hauttrockenheit führen.

Dennoch bestand der Nachteil des Standes der Technik, daß in der Regel entweder nur vergleichsweise niedrige Lichtschutzfaktoren erreicht werden konnten, oder daß die Lichtschutzfilter nicht die genügende UV-Stabilität aufwiesen oder nicht genügende physiologische Verträglichkeit aufwiesen oder nicht genügend hohe Löslichkeit oder Dispergierbarkeit in kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen aufwiesen oder auch sonstige Inkompatibilitäten mit kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen oder mehrere Nachteile zugleich.

Häufige Erscheinungsformen kosmetischer oder dermatologischer Zubereitungen sind feindisperse Mehrphasensysteme, in welchen eine oder mehrere Fett- bzw. Ölphasen neben einer bzw. mehreren Wasserphasen vorliegen. Von diesen Systemen sind wiederum die eigentlichen Emulsionen die am weitesten verbreiteten.

In einfachen Emulsionen liegen in der einen Phase feindisperse, von einer Emulgatorhülle umschlossene Tröpfchen der zweiten Phase (Wassertröpfchen in W/O- oder Lipidvesikel in O/W-Emulsionen) vor. Die Tröpfchendurchmesser der gewöhnlichen Emulsionen liegen im Bereich von ca. 1 μm bis ca. 50 μm . Feinere „Makroemulsionen“, deren Tröpfchendurchmesser im Bereich von ca. 10^{-1} μm bis ca. 1 μm liegen, sind, wiederum ohne färbende Zusätze, bläulichweißgefärbt und undurchsichtig.

Der Tröpfchendurchmesser von transparenten bzw. transluzenten Mikroemulsionen dagegen liegt im Bereich von etwa 10^{-2} μm bis etwa 10^{-1} μm . Solche Mikroemulsionen sind meist niedrigviskos. Die Viskosität vieler Mikroemulsionen vom O/W-Typ ist vergleichbar mit der des Wassers.

Nachteilig an vielen O/W-Emulsionen des Standes der Technik ist, daß stets ein hoher Gehalt an einem oder mehreren Emulgatoren eingesetzt werden muß, da die geringe Tröpfchengröße eine hohe Grenzfläche zwischen den Phasen bedingt, welche in der Regel durch Emulgatoren stabilisiert werden muß.

Wasserlösliche UV-Filtersubstanzen sind Elektrolyte, welche insbesondere O/W-Emulsionen destabilisieren. Um dieser Destabilisierung entgegenzuwirken, werden polyethoxylierte Emulgatoren eingesetzt. Diese haben aber oft dermatologische Nachteile, denn zwar ist die Verwendung der üblichen kosmetischen Emulgatoren unbedenklich. Dennoch können Emulgatoren, wie letztlich jede chemische Substanz, im Einzelfalle allergische oder auf Überempfindlichkeit des Anwenders beruhende Reaktionen hervorrufen.

So ist bekannt, daß bestimmte Lichtdermatosen durch gewisse Emulgatoren, aber auch durch verschiedene Fette, und gleichzeitige Exposition von Sonnenlicht ausgelöst werden. Solche Lichtdermatosen werden auch „Mallorca-Akne“ genannt. Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, Sonnenschutzprodukte zu entwickeln.

Obwohl es durchaus vorteilhafte kosmetische bzw. dermatologische Zubereitungen zum Schutze der Haut vor den schädlichen Folgen der Einwirkung von UV-

Licht gibt, ist ein oft beobachteter Nachteil, daß die Zubereitungen nicht oder nicht hinreichend wasserfest sind.

Lichtschutzzubereitungen werden besonders häufig an Badestränden bzw. in Freibädern benötigt und angewandt. Wünschenswert ist dann, daß die Lichtschutzformulierung weitgehend wasserfest ist, daß sie also nicht oder nur in geringem Maße von der Haut abgewaschen wird.

Höhere Lichtschutzfaktoren, also etwa solche die oberhalb von LF 15 angesiedelt sind, lassen sich im allgemeinen nur durch hohe Mengen an UV-Filtersubstanzen erreichen. Soll ein Sonnenschutzprodukt auch nach dem Baden noch einen hohen Lichtschutzfaktor aufweisen, muß insbesondere die UV-Filtersubstanz auf der Haut erhalten bleiben.

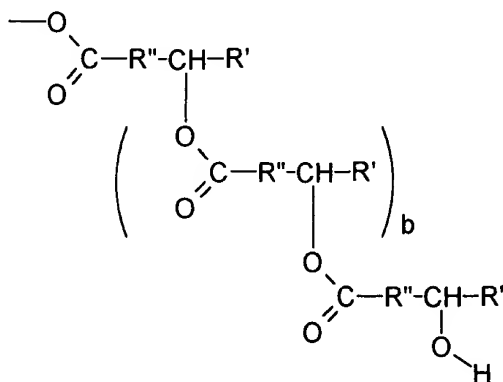
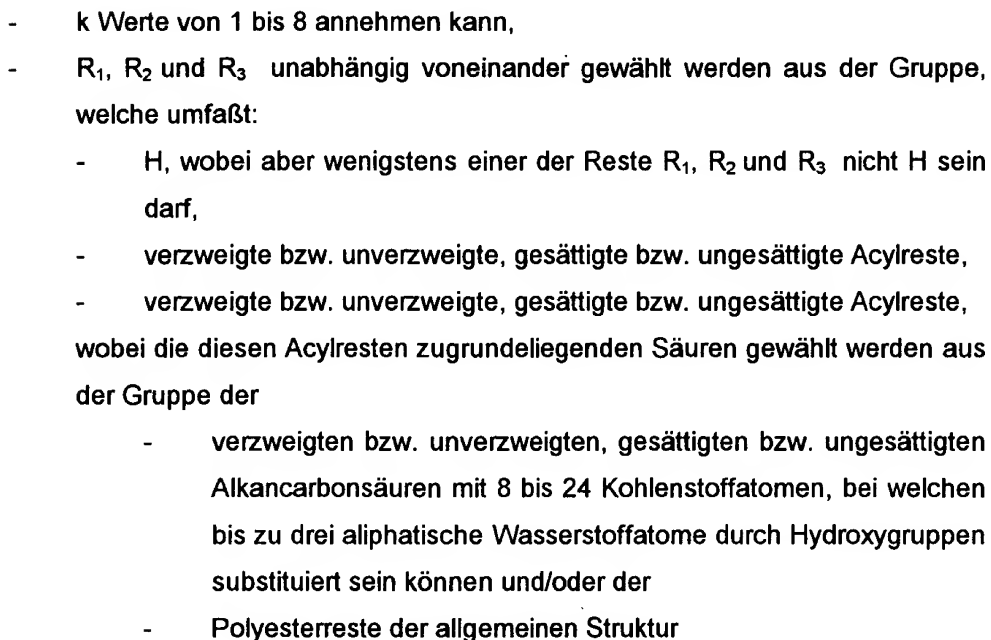
Es ist an sich schon lästig, wenn nach dem Baden das Sonnenschutzprodukt erneut aufgetragen werden muß. Beim Baden selbst kann die Verwendung einer abwaschbaren Lichtschutzformulierung unter Umständen sogar leichtsinnig und schädlich für die Haut sein, da Wasser das Licht im UVA- und UVB-Bereich schlecht absorbiert, infolgedessen keinen nennenswerten UV-Schutz darstellt, nicht einmal für untergetauchte Hautbereiche.

Für wasserfeste Lichtschutzformulierungen verwendet der Stand der Technik üblicherweise nichtwasserlösliche UV-Filtersubstanzen, wasserabweisende Rohstoffe (z.B. Siliconöle in hohen Konzentrationen) und/oder Filmbildner, insbesondere hochmolekulare Verbindungen (z.B. PVP/Hexadecen-Copolymere). Dabei werden Barrieren zwischen den auf der Haut aufliegenden UV-Filtersubstanzen und dem Wasser aufgebaut.

Nachteilig dabei ist, daß die Diffusion der Filtersubstanzen ins Wasser zwar verzögert, aber nicht vollständig verhindert werden kann. Deshalb können derartige Produkte bei längerem Baden beachtlich an Schutzwirkung verlieren.

Wenigstens einigen, wenn nicht allen diesen Nachteilen abzuhelpen, war also Aufgabe der vorliegenden Erfindung.

-



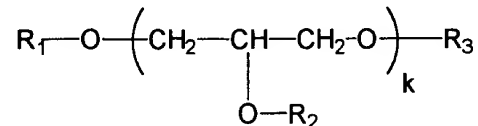
wobei R' gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und R" gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten

Alkylengruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und b Zahlen von 0 bis 200 annehmen kann,

den Nachteilen des Standes der Technik abhelfen.

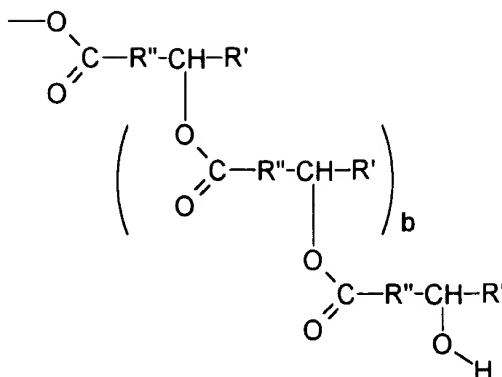
Erfindungsgemäß besonders vorteilhaft sind lichtschutzwirksame Wirkstoffkombinationen aus

- (a) einer oder mehreren UV-Filtersubstanzen, die an ihrem Molekülgerüst eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen bzw. Sulfonatgruppen tragen und
- (b) einer oder mehreren grenzflächenaktiven Substanzen, gewählt aus der Gruppe der Substanzen der allgemeinen Strukturformel



, wobei

- k Werte von 1 bis 8 annehmen kann,
- R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe, welche umfaßt:
 - H, wobei aber wenigstens einer der Reste R_1 , R_2 und R_3 nicht H sein darf,
 - verzweigte bzw. unverzweigte, gesättigte bzw. ungesättigte Acylreste,
 - verzweigte bzw. unverzweigte, gesättigte bzw. ungesättigte Acylreste,wobei die diesen Acylresten zugrundeliegenden Säuren gewählt werden aus der Gruppe der
 - verzweigten bzw. unverzweigten, gesättigten bzw. ungesättigten Alkancarbonsäuren mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, bei welchen bis zu drei aliphatische Wasserstoffatome durch Hydroxygruppen substituiert sein können und/oder der
 - Polyesterreste der allgemeinen Struktur



wobei R' gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und R'' gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylengruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und b Zahlen von 0 bis 200 annehmen kann,

und

- (c) einem oder mehreren kosmetisch oder pharmazeutisch unbedenklichen anorganischen Pigmenten, welche bevorzugt oberflächlich hydrophobiert sind.

Eine weitere vorteilhafte Verkörperung der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von

- (a) einem oder mehreren kosmetisch oder pharmazeutisch unbedenklichen anorganischen Pigmenten, welche bevorzugt oberflächlich hydrophobiert sind.

zum Erzielen oder Erhöhen von Wasserfestigkeit kosmetischer oder dermatologischer Lichtschutzformulierungen, welche in Form von O/W-Emulsionen oder W/O-Emulsionen vorliegen,

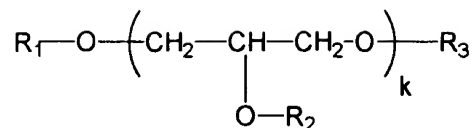
- (b) wobei die oberflächlich hydrophobierten anorganischen Pigmente in die Ölphase der O/W-Emulsionen oder W/O-Emulsionen eingebaut sind, und

- (c) wobei gegebenenfalls hydrophile anorganische Pigmente in die Wasserphase der O/W-Emulsionen oder W/O-Emulsionen eingebaut sind, und

welche

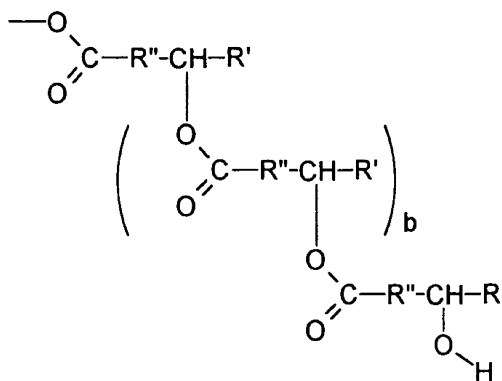
- (d) eine oder mehrere UV-Filtersubstanzen, die an ihrem Molekülgerüst eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen bzw. Sulfonatgruppen tragen, und

- (e) eine oder mehrere grenzflächenaktive Substanzen, gewählt aus der Gruppe der Substanzen der allgemeinen Strukturformel



, wobei

- k Werte von 1 bis 8 annehmen kann,
- R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe, welche umfaßt:
 - H, wobei aber wenigstens einer der Reste R_1 , R_2 und R_3 nicht H sein darf,
 - verzweigte bzw. unverzweigte, gesättigte bzw. ungesättigte Acylreste,
 - verzweigte bzw. unverzweigte, gesättigte bzw. ungesättigte Acylreste,
 wobei die diesen Acylresten zugrundeliegenden Säuren gewählt werden aus der Gruppe der
 - verzweigten bzw. unverzweigten, gesättigten bzw. ungesättigten Alkancarbonsäuren mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, bei welchen bis zu drei aliphatische Wasserstoffatome durch Hydroxygruppen substituiert sein können und/oder der
 - Polyesterreste der allgemeinen Struktur

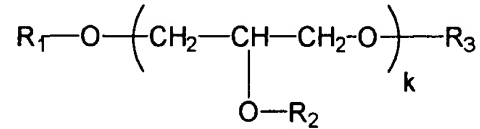


wobei R' gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und R'' gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylengruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und b Zahlen von 0 bis 200 annehmen kann,

enthalten.

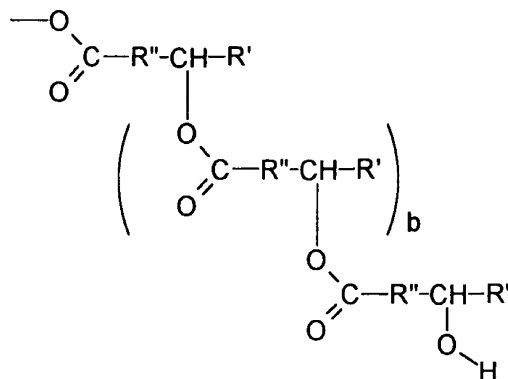
Noch eine weitere vorteilhafte Verkörperung der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von

- (a) einer oder mehreren grenzflächenaktiven Substanzen, gewählt aus der Gruppe der Substanzen der allgemeinen Strukturformel



, wobei

- k Werte von 1 bis 8 annehmen kann,
- R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe, welche umfaßt:
 - H, wobei aber wenigstens einer der Reste R_1 , R_2 und R_3 nicht H sein darf,
 - verzweigte bzw. unverzweigte, gesättigte bzw. ungesättigte Acylreste,
 - verzweigte bzw. unverzweigte, gesättigte bzw. ungesättigte Acylreste, wobei die diesen Acylresten zugrundeliegenden Säuren gewählt werden aus der Gruppe der
 - verzweigten bzw. unverzweigten, gesättigten bzw. ungesättigten Alkancarbonsäuren mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, bei welchen bis zu drei aliphatische Wasserstoffatome durch Hydroxygruppen substituiert sein können und/oder der
 - Polyesterreste der allgemeinen Struktur



wobei R' gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und R'' gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylengruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und b Zahlen von 0 bis 200 annehmen kann,

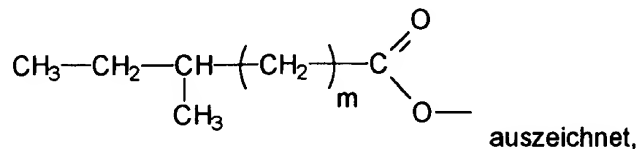


- 

Ferner ließ der Stand der Technik nicht erahnen, daß erfindungsgemäß wasserfeste Zubereitungen erhältlich sind, welche erheblich höhere Wasserfestigkeit erzielen können als Zubereitungen des Standes der Technik, wodurch auch beispielsweise nach dem Baden noch hohe Lichtschutzfaktoren erreichbar sind.

$$R_1-O-\left(\text{CH}_2-\underset{\begin{array}{c} | \\ \text{O}-R_2 \end{array}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}\right)_k-R_3$$
$$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}- \end{matrix}$$

wobei n Zahlen von 10 bis 20 annimmt, von diesen bevorzugt der Isostearoylrest, bzw.



wobei m Zahlen von 9 bis 19 annimmt.

k nimmt bevorzugt Werte von 1 - 5, besonders bevorzugt Werte von 2 bis 4 an.

Als besonders vorteilhaft haben sich erfindungsgemäße lichtschutzwirksame Wirkstoffkombinationen erwiesen, welche Monoglycerinester, Diglycerinester, Triglycerinester bzw. Tetraglycerinester darstellen und Monoester der Isostearinsäure sind, insbesondere bevorzugt ist das Tetraglycerinmonoisostearat, welches analog zur CTFA-Nomenklatur auch Polyglyceryl-4-Isostearat genannt wird.

Solche Isostearinsäureester sind beispielsweise erhältlich unter der Produktbezeichnung „Isolan GI 34“ der Gesellschaft Henkel Goldschmidt Chemical Corp.

Als besonders vorteilhaft haben sich auch erfindungsgemäße lichtschutzwirksame Wirkstoffkombinationen erwiesen, welche Monoglycerinester, Diglycerinester, Triglycerinester bzw. Tetraglycerinester darstellen und Diester der Isostearinsäure sind, insbesondere bevorzugt ist das Triglycerindiisostearat, welches analog zur CTFA-Nomenklatur auch Polyglyceryl-3-Diisostearat genannt wird.

Solche Isostearinsäureester sind beispielsweise erhältlich unter der Produktbezeichnung „Lameform TGI“ der Gesellschaft Henkel KGaA.

Als ebenfalls besonders vorteilhaft haben sich erfindungsgemäße lichtschutzwirksame Wirkstoffkombinationen erwiesen, welche als Monoglycerinester, Diglycerinester, Triglycerinester bzw. Tetraglycerinester darstellen und Gemische aus Monoestern und Diestern der Isostearinsäure enthalten, insbesondere bevorzugt dabei sind etwa äquimolare Gemische, wie beispielsweise das Diglycerinsesquiisostearat, welches analog zur CTFA-Nomenklatur auch Polyglyceryl-2-Sesquiisostearat genannt wird.

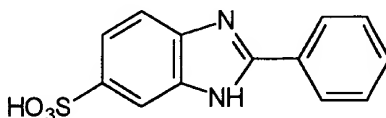
Solche Isostearinsäureester sind beispielsweise erhältlich unter der Produktbezeichnung „Hostacerin DGI“ der Gesellschaft Hoechst AG.

Als besonders vorteilhaft haben sich erfindungsgemäße lichtschutzwirksame Wirkstoffkombinationen erwiesen, bei welchen die Polyesterreste von der Hydroxystearinsäure abgeleitet sind, insbesondere vorteilhaft das „Polyglyceryl-2-Polyhydroxystearat“, welches unter den Registriernummern 156531-21-4 bzw. 144470-58-6 in den „Chemical Abstracts“ abgelegt ist, und welcher beispielsweise unter der Warenbezeichnung DEHYMULS® PGPH von der Henkel KGaA erhältlich ist.

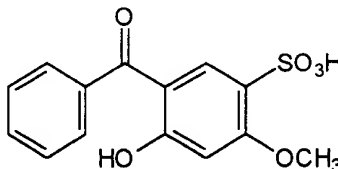
Erfindungsgemäß können solche grenzflächenaktiven Substanzen in Konzentrationen von 0,005 bis 50 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, vorliegen. Dabei werden Konzentrationen von 0,5 - 10 Gew.-%, insbesondere 1,0 - 5 Gew.-%, bevorzugt.

Vorteilhafte sulfonierte UV-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind insbesondere:

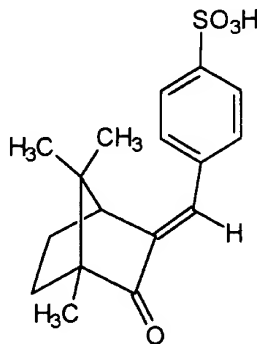
Die 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und ihre Salze, beispielsweise das Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz



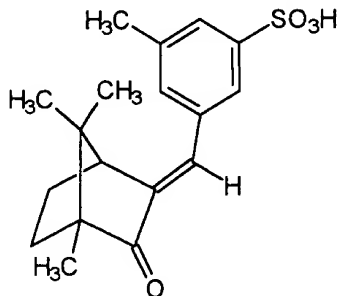
Sulfonsäure-Derivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze, beispielsweise das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz:



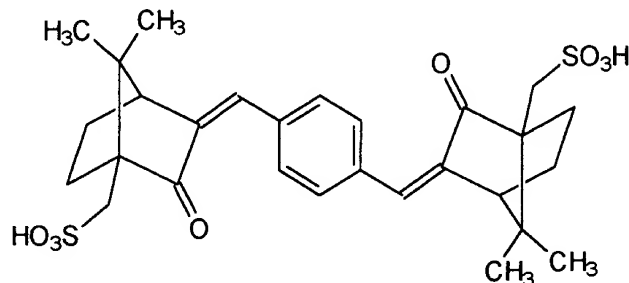
Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure und ihre Salze, beispielsweise das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz:



Die 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure und ihre Salze, beispielsweise das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz:



Das 1,4-di(2-oxo-10-sulfo-3-bornylidenmethyl)Benzol und dessen Salze (die entsprechenden 10-Sulfato-Verbindungen, beispielsweise das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz), auch als Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl-10-Sulfonsäure bezeichnet:



Erfindungsgemäße kosmetische und dermatologische Zubereitungen enthalten anorganische Pigmente auf Basis von Metalloxiden und/oder anderen in Wasser schwerlöslichen oder unlöslichen Metallverbindungen, insbesondere der Oxide des Titans (TiO_2), Zinks (ZnO), Eisens (z.B. Fe_2O_3), Zirkoniums (ZrO_2), Siliciums (SiO_2),

Mangans (z.B. MnO), Aluminiums (Al₂O₃), Cers (z.B. Ce₂O₃), Mischoxiden der entsprechenden Metalle sowie Abmischungen aus solchen Oxiden. Besonders bevorzugt handelt es sich um Pigmente auf der Basis von TiO₂.

Die anorganischen Pigmente liegen erfindungsgemäß in hydrophober Form vor, d.h., daß sie oberflächlich wasserabweisend behandelt sind. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, daß die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophoben Schicht versehen werden.

Eines solcher Verfahren besteht beispielsweise darin, daß die hydrophobe Oberflächenschicht nach einer Reaktion gemäß



erzeugt wird. n und m sind dabei nach Belieben einzusetzende stöchiometrische Parameter, R und R' die gewünschten organischen Reste. Beispielsweise in Analogie zu DE-OS 33 14 742 dargestellte hydrophobisierte Pigmente sind von Vorteil.

Vorteilhafte TiO₂-Pigmente sind beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen T 805 von der Firma Degussa oder MT 100 T von der Firma Tayca oder M 160 von der Firma Kemira erhältlich.

Als gewünschtenfalls zusätzlich vorhandene wasserdispergierbare (also hydrophile) anorganische Mikropigmente können beispielsweise solche Produkte gewählt werden, welche unter der Handelsbezeichnung Tioveil® von der Firma Tioxide erhältlich sind.

Die Gesamtmenge an anorganischen Pigmenten, insbesondere hydrophoben anorganischen Mikropigmenten in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 30 Gew.-%, bevorzugt 0,1 - 10,0, insbesondere 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

In den erfindungsgemäßen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen, haben ferner auch die schwererlöslichen Komponenten eine bessere Löslichkeit

als in den Zubereitungen des Standes der Technik, auch dann, wenn mehrere solcher Komponenten vorliegen.

Erfindungsgemäß kann ferner die Agglomeration anorganischer Pigmentpartikel (welche natürlich dispergiert, und nicht gelöst, vorliegen) mit den Folgen „Weißen“, Ausölen, Brechen der Emulsion verhindert werden, auch dann, wenn zusätzlich ein oder mehrere schwererlösliche Komponenten vorliegen.

Weiterhin sind erfindungsgemäß Lichtschutzzubereitungen erhältlich, welche höhere Stabilität, insbesondere Stabilität gegen Zersetzung unter dem Einfluß von Licht, ganz besonders UV-Licht, aufweisen, als der Stand der Technik hätte erwarten lassen. Insbesondere die Stabilität von 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan wird drastisch erhöht.

Weiterhin sind erfindungsgemäß besonders gut hautverträgliche Zubereitungen erhältlich, wobei wertvolle Inhaltsstoffe besonders gut auf der Haut verteilt werden können.

Die Gesamtmenge an der oder den wasserlöslichen UV-Filtersubstanzen in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die Gesamtmenge an 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure (sofern es diese Substanz ist, welche als sulfonierte UV-Filtersubstanz im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden soll) bzw. deren Salzen in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird, vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die Gesamtmenge an 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure (sofern es diese Substanz ist, welche als sulfonierte UV-Filtersubstanz im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden soll) bzw. deren Salzen in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich

von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die Gesamtmenge an 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure (sofern es diese Substanz ist, welche als sulfonierte UV-Filtersubstanz im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden soll) bzw. deren Salzen in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die Gesamtmenge an 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure (sofern es diese Substanz ist, welche als sulfonierte UV-Filtersubstanz im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden soll) bzw. deren Salzen in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die Gesamtmenge an Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl-10-Sulfonsäure (sofern es diese Substanz ist, welche als sulfonierte UV-Filtersubstanz im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden soll) bzw. deren Salzen in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die Gesamtmenge an 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris-(2-ethylhexylester) (als an sich fakultativ einzusetzender zusätzlicher UV-Filtersubstanz) in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die Gesamtmenge an 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan (als an sich fakultativ einzusetzender zusätzlicher UV-Filtersubstanz) in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

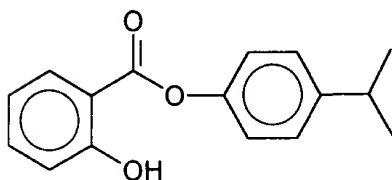
Die Gesamtmenge an 4-Methylbenzylidencampher (als an sich fakultativ einzusetzender zusätzlicher UV-Filtersubstanz) in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die Gesamtmenge an 2-Ethylhexyl-p-methoxy-cinnamat (als an sich fakultativ einzusetzender zusätzlicher UV-Filtersubstanz) in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 15,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 7,5 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

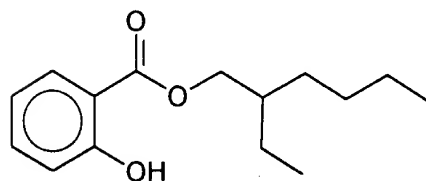
Die Gesamtmenge an Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat (als an sich fakultativ einzusetzender zusätzlicher UV-Filtersubstanz) in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 15,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 10,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Ferner ist vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen mit weiteren UVA- und/oder UVB-Filtern zu kombinieren.

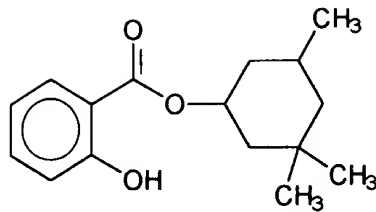
Ferner kann gegebenenfalls von Vorteil sein, die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen mit weiteren UVA- und/oder UVB-Filtern zu kombinieren, beispielsweise bestimmten Salicylsäurederivaten wie



(4-Isopropylbenzylsalicylat),



(2-Ethylhexylsalicylat, Octylsalicylat),



(Homomenthylsalicylat).

Die Gesamtmenge an einem oder mehreren Salicylsäurederivaten in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 - 15,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 8,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen. Wenn Ethylhexylsalicylat gewählt wird, ist es von Vorteil, dessen Gesamtmenge aus dem Bereich von 0,1 - 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 2,5 Gew.-% zu wählen. Wenn Homomenthylsalicylat gewählt wird, ist es von Vorteil, dessen Gesamtmenge aus dem Bereich von 0,1 - 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 - 5,0 Gew.-% zu wählen.

Es kann auch von Vorteil sein, die erfindungsgemäßen Kombinationen mit UVA-Filtern zu kombinieren, die bisher üblicherweise in kosmetischen Zubereitungen enthalten sind. Bei diesen Substanzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Dibenzoylmethans, insbesondere um 1-(4'-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und um 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Auch diese Kombinationen bzw. Zubereitungen, die diese Kombinationen enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es können die für die UVB-Kombination verwendeten Mengen eingesetzt werden.

Es ist erfindungsgemäß vorteilhaft, außer den erfindungsgemäßen Kombinationen weitere UVA-Filter und/oder UVB-Filter einzusetzen, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z.B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 6 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Sonnenschutzmittel dienen.

Vorteilhafte öllösliche UVB-Filtersubstanzen sind z.B.:

- 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise 3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-Benzylidencampher;

- 4-Aminobenzoesäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoesäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoesäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester;
- 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin.



Die Liste der genannten UVB-Filter, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen verwendet werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

Wie zuvor erwähnt, erlaubt es die vorliegende Erfindung, bei geringerer Gesamtkonzentration an UV-Filtersubstanzen zu vergleichbarer oder sogar höherer Lichtschutzfilterwirkung zu gelangen, als es der Stand der Technik bislang erlaubte. Dazu hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, einen zusätzlichen Gehalt an kosmetisch bzw. pharmazeutisch akzeptablen Elektrolyten einzuführen. Über weite Konzentrationsbereiche ist es möglich, die Konzentration der UV-Filtersubstanz oder -substanzen um den gleichen oder doch zumindest vergleichbaren Gehalt zu reduzieren mit dem die Rezeptur gleichsam mit einem oder mehreren Elektrolyten aufgefüllt wird. Als untere Grenze, bei dem sich dieses Verhalten in für den Anwender relevanter Weise bemerkbar macht, hat sich in der Regel ein Gesamtgehalt von etwa 0,5 Gew.-% an UV-Filtersubstanzen herausgestellt.



Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten daher vorteilhaft Elektrolyte, insbesondere eines oder mehrere Salze mit folgenden Anionen: Chloride, ferner anorganische Oxo-Element-Anionen, von diesen insbesondere Sulfate, Carbonate, Phosphate, Borate und Aluminate. Auch auf organischen Anionen basierende Elektrolyte können vorteilhaft verwendet werden, beispielsweise Lactate, Acetate, Benzoate, Propionate, Tartrate, Citrate und andere mehr. Vergleichbare Effekte sind auch durch Ethylendiamintetraessigsäure und deren Salze zu erzielen.

Als Kationen der Salze werden bevorzugt Ammonium-, Alkylammonium-, Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Magnesium-, Eisen- bzw. Zinkionen verwendet. Es bedarf an sich keiner Erwähnung, daß in Kosmetika nur physiologisch unbedenkliche Elektrolyte verwendet werden sollten. Besonders bevorzugt sind Kaliumchlorid, Kochsalz, Magnesiumsulfat, Zinksulfat und Mischungen daraus. Ebenfalls vorteilhaft sind Salzmischungen wie sie im natürlichen Salz vom Toten Meer auftreten.

Die Konzentration des oder der Elektrolyte sollte etwa 0,1 - 10,0 Gew.-%, besonders vorteilhaft etwa 0,3 - 8,0 Gew.% betragen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.



Die erfindungsgemäßen kosmetischen und/oder dermatologischen Lichtschutzformulierungen können wie üblich zusammengesetzt sein und dem kosmetischen und/oder dermatologischen Lichtschutz, ferner zur Behandlung, der Pflege und der Reinigung der Haut und/oder der Haare und als Schminkprodukt in der dekorativen Kosmetik dienen.

Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.



Besonders bevorzugt sind solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen. Vorteilhaft können diese zusätzlich mindestens einen weiteren UVA-Filter und/oder mindestens einen weiteren UVB-Filter enthalten.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel, weitere Emulgatoren oder Silikonderivate.

Ein zusätzlicher Gehalt an Antioxidantien ist im allgemeinen bevorzugt. Erfindungsgemäß können als günstige Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.

Vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocystein-sulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis μ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. γ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretssäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO₄) Selen und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Die Menge der vorgenannten Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 - 20 Gew.-%, insbesondere 1 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Sofern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Die Ölphase der erfindungsgemäßen Zubereitungen wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Isononylisononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexyldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat, Erucylerucat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, z.B. Jojobaöl.

Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Silikonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen. Die

Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z.B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.

Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen.

Vorteilhaft wird die Ölphase gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Octyldodecanol, Isotridecylisononanoat, Isoleicosan, 2-Ethylhexylcocoat, C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat, Capryl-Caprinsäure-triglycerid, Dicaprylylether.

Besonders vorteilhaft sind Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat und 2-Ethylhexylisostearat, Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat und Isotridecylisononanoat sowie Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat, 2-Ethylhexylisostearat und Isotridecylisononanoat.

Von den Kohlenwasserstoffen sind Paraffinöl, Squalan und Squalen vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden.

Vorteilhaft kann die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearen Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen, wobei allerdings bevorzugt wird, außer dem Silikonöl oder den Silikonölen einen zusätzlichen Gehalt an anderen Ölphasenkomponenten zu verwenden.

Vorteilhaft wird Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) als erfindungsgemäß zu verwendendes Silikonöl eingesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden, beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan).

Besonders vorteilhaft sind ferner Mischungen aus Cyclomethicon und Isotridecylisononanoat, aus Cyclomethicon und 2-Ethylhexylisostearat.

Vorteilhaft beträgt der Gehalt an der Ölphase zwischen 1 und 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, bevorzugt 2,5 - 30 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 5 - 15 Gew.-%.

Die wäßrige Phase der erfindungsgemäßen Zubereitungen enthält gegebenenfalls vorteilhaft Alkohole, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte, ferner Alkohole niedriger C-Zahl, z.B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z.B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, jeweils einzeln oder in Kombination.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. Alle Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht und die Gesamtmenge bzw. auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen bezogen.

Beispiel 1

	Gew.-%
Polyglyceryl-4-Isostearat	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Octyldodecanol	5,00
Dicaprylether	2,00
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,00
TiO ₂ (hydrophob)	3,00
Glycerin	3,00
Tocopherylacetat	1,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

Beispiel 2


	Gew.-%
Polyglyceryl-4-Isostearat	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	1,67
Octyldodecanol	1,67
Dicaprylether	1,67
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,00
TiO ₂ (hydrophob)	5,00
TiO ₂ (hydrophil)	5,00
Butylenglycol	3,00
Tocopherylacetat	1,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00



Beispiel 3

	Gew.-%
Polyglyceryl-4-Isostearat	3,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Octyldodecanol	5,00
Dicaprylether	1,67
Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenme- thyl-10-Sulfonsäure)	4,00
TiO ₂ (hydrophob)	5,00
Glycerinmonostearat	2,00
Glycerin	3,00
 Tocopherylacetat	1,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

Beispiel 4

	Gew.-%
Polyglyceryl-4-Isostearat	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	1,67
Octyldodecanol	1,67
C- ₁₂₋₁₅ -Alkylbenzoate	5,00
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	2,00
 TiO ₂ (hydrophob)	2,50
Tris-[anilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'- hexyloxy)]-triazin	3,00
4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydiben- zoylmethan	2,00
Butylenglycol	3,00
4-Methyl-Benzylidencampher	2,00
Tocopherylacetat	1,00
Sorbitanmonostearat	2,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

Beispiel 5

	Gew.-%
Polyglyceryl-3-Diisostearat	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Octyldodecanol	5,00
Dicaprylylether	2,00
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,00
TiO ₂ (hydrophob)	3,00
Glycerin	3,00
Tocopherylacetat	1,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

Beispiel 6

	Gew.-%
Polyglyceryl-3-Diisostearat	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	1,67
Octyldodecanol	1,67
Dicaprylylether	1,67
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,00
TiO ₂ (hydrophob)	5,00
TiO ₂ (hydrophil)	5,00
Butylenglycol	3,00
Tocopherylacetat	1,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

Beispiel 7

	Gew.-%
Polyglyceryl-3-Diisostearat	3,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Octyldodecanol	5,00
Dicaprylether	1,67
Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenme- thyl-10-Sulfonsäure)	4,00
TiO ₂ (hydrophob)	5,00
Glycerinmonostearat	2,00
Glycerin	3,00
Tocopherylacetat	1,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

Beispiel 8

	Gew.-%
Polyglyceryl-3-Diisostearat	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	1,67
Octyldodecanol	1,67
C- ₁₂₋₁₅ -Alkylbenzoate	5,00
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	2,00
TiO ₂ (hydrophob)	2,50
Tris-[anilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'- hexyloxy)]-triazin	3,00
4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydiben- zoylmethan	2,00
Butylenglycol	3,00
4-Methyl-Benzylidencampher	2,00
Tocopherylacetat	1,00
Sorbitanmonostearat	2,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

Beispiel 9

	Gew.-%
Polyglyceryl-2-Sesquiisostearat	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Octyldodecanol	5,00
Dicaprylylether	2,00
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,00
TiO ₂ (hydrophob)	3,00
Glycerin	3,00
Tocopherylacetat	1,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

Beispiel 10

	Gew.-%
Polyglyceryl-2-Sesquiisostearat	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	1,67
Octyldodecanol	1,67
Dicaprylylether	1,67
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,00
TiO ₂ (hydrophob)	5,00
TiO ₂ (hydrophil)	5,00
Butylenglycol	3,00
Tocopherylacetat	1,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

Beispiel 11

	Gew.-%
Polyglyceryl-2-Sesquiisostearat	3,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Octyldodecanol	5,00
Dicaprylylether	1,67
Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenme- thyl-10-Sulfonsäure)	4,00
TiO ₂ (hydrophob)	5,00
Glycerinmonostearat	2,00
Glycerin	3,00
Tocopherylacetat	1,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

Beispiel 12

	Gew.-%
Polyglyceryl-2-Sesquiisostearat	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	1,67
Octyldodecanol	1,67
C ₁₂₋₁₅ -Alkylbenzoate	5,00
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	2,00
TiO ₂ (hydrophob)	2,50
Tris-[anilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'- hexyloxy)]-triazin	3,00
4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydiben- zoylmethan	2,00
Butylenglycol	3,00
4-Methyl-Benzylidencampher	2,00
Tocopherylacetat	1,00
Sorbitanmonostearat	2,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

Beispiel 13

	Gew.-%
Polyglyceryl-2-Polyhydroxystearat	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Octyldodecanol	5,00
Dicaprylylether	2,00
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,00
TiO ₂ (hydrophob)	3,00
Glycerin	3,00
Tocopherylacetat	1,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

Beispiel 14

	Gew.-%
Polyglyceryl-2-Polyhydroxystearat	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	1,67
Octyldodecanol	1,67
Dicaprylylether	1,67
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	4,00
TiO ₂ (hydrophob)	5,00
TiO ₂ (hydrophil)	5,00
Butylenglycol	3,00
Tocopherylacetat	1,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

Beispiel 15

	Gew.-%
Polyglyceryl-2-Polyhydroxystearat	3,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Octyldodecanol	5,00
Dicaprylether	1,67
Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenme- thyl-10-Sulfonsäure)	4,00
TiO ₂ (hydrophob)	5,00
Glycerinmonostearat	2,00
Glycerin	3,00
Tocopherylacetat	1,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

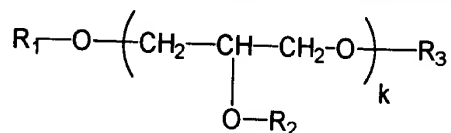
Beispiel 16

	Gew.-%
Polyglyceryl-2-Polyhydroxystearat	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	1,67
Octyldodecanol	1,67
C ⁻¹²⁻¹⁵ -Alkylbenzoate	5,00
Phenylbenzimidazolsulfonsäure	2,00
TiO ₂ (hydrophob)	2,50
Tris-[anilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'- hexyloxy)]-triazin	3,00
4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydiben- zoylmethan	2,00
Butylenglycol	3,00
4-Methyl-Benzylidencampher	2,00
Tocopherylacetat	1,00
Sorbitanmonostearat	2,00
NaOH	q.s.
Parfum, Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

Patentansprüche:

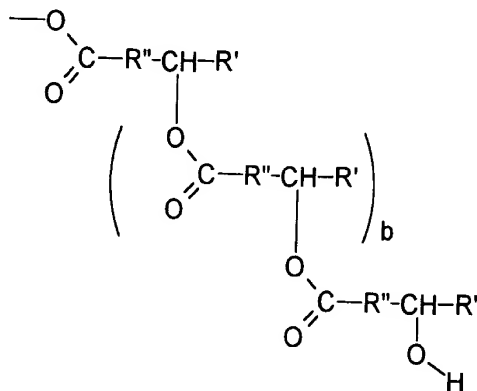
1. Lichtschutzwirksame Wirkstoffkombinationen aus

- (a) einer oder mehreren UV-Filtersubstanzen, die an ihrem Molekülgerüst eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen bzw. Sulfonatgruppen tragen und
- (b) einer oder mehreren grenzflächenaktiven Substanzen, gewählt aus der Gruppe der Substanzen der allgemeinen Strukturformel



, wobei

- k Werte von 1 bis 8 annehmen kann,
- R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe, welche umfaßt:
 - H, wobei aber wenigstens einer der Reste R_1 , R_2 und R_3 nicht H sein darf,
 - verzweigte bzw. unverzweigte, gesättigte bzw. ungesättigte Acylreste,
 - verzweigte bzw. unverzweigte, gesättigte bzw. ungesättigte Acylreste,
 wobei die diesen Acylresten zugrundeliegenden Säuren gewählt werden aus der Gruppe der
 - verzweigten bzw. unverzweigten, gesättigten bzw. ungesättigten Alkancarbonsäuren mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, bei welchen bis zu drei aliphatische Wasserstoffatome durch Hydroxygruppen substituiert sein können und/oder der
 - Polyesterreste der allgemeinen Struktur



wobei R' gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und R" gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylengruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und b Zahlen von 0 bis 200 annehmen kann.

2. Lichtschutzwirksame Wirkstoffkombinationen nach Anspruch 1 mit einem zusätzlichen Gehalt an einem oder mehreren kosmetisch oder pharmazeutisch unbedenklichen anorganischen Pigmenten, welche bevorzugt oberflächlich hydrophobiert sind.

3. Verwendung von

(a) einem oder mehreren kosmetisch oder pharmazeutisch unbedenklichen anorganischen Pigmenten, welche bevorzugt oberflächlich hydrophobiert sind.

zum Erzielen oder Erhöhen von Wasserfestigkeit kosmetischer oder dermatologischer Lichtschutzformulierungen, welche in Form von O/W-Emulsionen oder W/O-Emulsionen vorliegen,

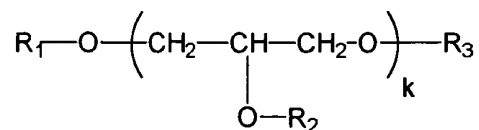
(b) wobei die oberflächlich hydrophobierten anorganischen Pigmente in die Ölphase der O/W-Emulsionen oder W/O-Emulsionen eingebaut sind, und

(c) wobei gegebenenfalls hydrophile anorganische Pigmente in die Wasserphase der O/W-Emulsionen oder W/O-Emulsionen eingebaut sind, und

welche

(d) eine oder mehrere UV-Filtersubstanzen, die an ihrem Molekülgerüst eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen bzw. Sulfonatgruppen tragen, und

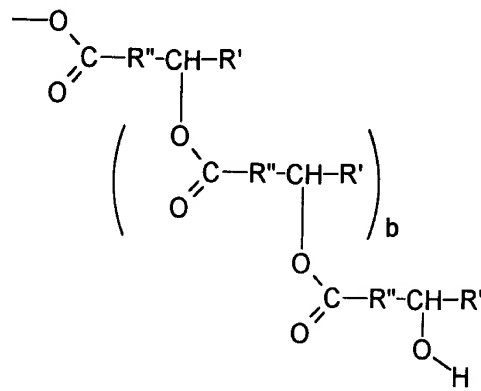
(e) eine oder mehrere grenzflächenaktive Substanzen, gewählt aus der Gruppe der Substanzen der allgemeinen Strukturformel



, wobei

- k Werte von 1 bis 8 annehmen kann,
- R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe, welche umfaßt:
 - H, wobei aber wenigstens einer der Reste R₁, R₂ und R₃ nicht H sein darf,

- verzweigte bzw. unverzweigte, gesättigte bzw. ungesättigte Acylreste,
 - verzweigte bzw. unverzweigte, gesättigte bzw. ungesättigte Acylreste,
- wobei die diesen Acylresten zugrundeliegenden Säuren gewählt werden aus der Gruppe der
- verzweigten bzw. unverzweigten, gesättigten bzw. ungesättigten Alkancarbonsäuren mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, bei welchen bis zu drei aliphatische Wasserstoffatome durch Hydroxygruppen substituiert sein können und/oder der
 - Polyesterreste der allgemeinen Struktur

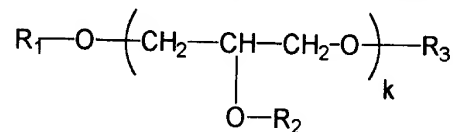


wobei R' gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und R'' gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylengruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und b Zahlen von 0 bis 200 annehmen kann,

enthalten.

4. Verwendung von

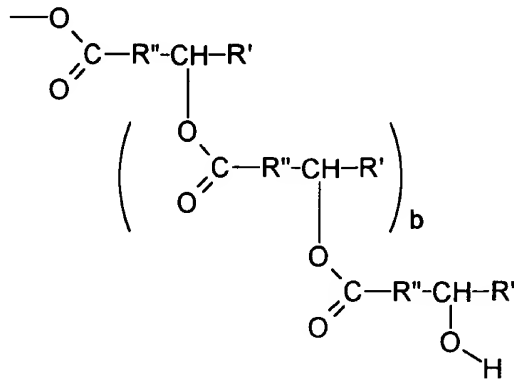
- (a) einer oder mehreren grenzflächenaktiven Substanzen, gewählt aus der Gruppe der Substanzen der allgemeinen Strukturformel



, wobei

- k Werte von 1 bis 8 annehmen kann,
- R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe, welche umfaßt:

- H, wobei aber wenigstens einer der Reste R_1 , R_2 und R_3 nicht H sein darf,
- verzweigte bzw. unverzweigte, gesättigte bzw. ungesättigte Acylreste,
- verzweigte bzw. unverzweigte, gesättigte bzw. ungesättigte Acylreste, wobei die diesen Acylresten zugrundeliegenden Säuren gewählt werden aus der Gruppe der
 - verzweigten bzw. unverzweigten, gesättigten bzw. ungesättigten Alkancarbonsäuren mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, bei welchen bis zu drei aliphatische Wasserstoffatome durch Hydroxygruppen substituiert sein können und/oder der
 - Polyesterreste der allgemeinen Struktur



wobei R' gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und R'' gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylengruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und b Zahlen von 0 bis 200 annehmen kann,

zum Erzielen oder Erhöhen von Wasserfestigkeit kosmetischer oder dermatologischer Lichtschutzformulierungen, welche in Form von O/W-Emulsionen oder W/O-Emulsionen vorliegen, welche

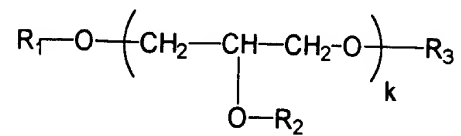
- (b) eine oder mehrere UV-Filtersubstanzen, die an ihrem Molekülgerüst eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen bzw. Sulfonatgruppen tragen, und welche gegebenenfalls ferner enthalten
- (c) ein oder mehrere kosmetisch oder pharmazeutisch unbedenkliche anorganische Pigmente, welche oberflächlich hydrophobiert sind, und welche in die Ölphase der O/W-Emulsionen oder W/O-Emulsionen eingebaut sind, und

$$R_1-O-(CH_2-\underset{\substack{| \\ O-R_2}}{CH}-CH_2-O)_k-R_3$$
$$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}- \end{matrix}$$
$$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_m-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}- \end{array}$$

$$R_1-O-(CH_2-\underset{\begin{array}{c} | \\ O-R_2 \end{array}}{CH}-CH_2-O)_k-R_3$$

gewählt werden aus der Gruppe Polyglyceryl-4-Isostearat, Polyglyceryl-3-Diisostearat Polyglyceryl-2-Sesquiisostearat, Polyglyceryl-2-Polyhydroxystearat.

7. Zubereitungen nach Anspruch 1 oder 2 oder Verwendungen nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Substanzen der allgemeinen Strukturformel



in Konzentrationen von 0,005 bis 50 Gew.%, bevorzugt in Konzentrationen von 0,5 - 10 Gew.%, insbesondere 1,0 - 5 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, vorliegen.

Zusammenfassung:

Lichtschutzwirksame Wirkstoffkombinationen aus

- (a) einer oder mehreren UV-Filtersubstanzen, die an ihrem Molekülgerüst eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen bzw. Sulfonatgruppen tragen und
- (b) einer oder mehreren grenzflächenaktiven Substanzen, gewählt aus der Gruppe der Mono- bzw. Oligoglycerinester.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

I, Elisabeth Ann LUCAS,

Director of RWS Group plc, of Europa House, Marsham Way, Gerrards Cross, Buckinghamshire, England declare;

1. That I am a citizen of the United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland.
2. That the translator responsible for the attached translation is well acquainted with the German and English languages.
3. That the attached is, to the best of RWS Group plc knowledge and belief, a true translation into the English language of the accompanying copy of the specification filed with the application for a patent in Germany on 11 December 1996 under the number 196 51 478.9 and the official certificate attached hereto.
4. That I believe that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the patent application in the United States of America or any patent issuing thereon.



For and on behalf of RWS Group plc

The 2nd day of January 2001

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY

[Eagle crest]

**Priority Certificate
for the filing of a Patent Application**

File Reference: 196 51 478.9

Filing date: 11 December 1996

Applicant/Proprietor: Beiersdorf AG, Hamburg/DE

Title: Sunscreen preparations containing surface-active mono- or oligoglyceryl compounds, water-soluble UV filter substances and, if desired, inorganic micropigments

IPC: A 61 K 7/42

The attached documents are a correct and accurate reproduction of the original submission for this Application.

Munich, 6 December 2001

German Patent and Trademark Office

The President

[Seal of the German Patent
and Trademark Office]

pp

[signature]

Hoiß

Beiersdorf Aktiengesellschaft
Hamburg

Description

5

Sunscreen preparations containing surface-active
mono- or oligoglyceryl compounds, water-soluble UV
filter substances and, if desired,
inorganic micropigments

10

The present invention relates to cosmetic and dermatological sunscreen preparations, in particular cosmetic and dermatological sunscreen skincare preparations.

15

In a particularly preferred embodiment, the present invention relates to water-resistant sunscreen preparations.

20

The damaging effect of the ultraviolet part of solar radiation on the skin is generally known. Whereas rays having a wavelength of less than 290 nm (the so-called UVC region) are absorbed by the ozone layer in the earth's atmosphere, rays in the region between 290 nm and 320 nm, the so-called UVB region, cause erythema, simple sunburn or even burns of varying severity.

25

The narrower region around 308 nm is given as a maximum for the erythematous activity of sunlight.

30

Numerous compounds are known for providing protection against UVB radiation, said compounds usually being derivatives of 3-benzylidenecamphor, 4-aminobenzoic acid, cinnamic acid, salicylic acid, benzophenone and also 2-phenylbenzimidazole.

35

It is also important to have filter substances for the region between about 320 nm and about 400 nm, the so-called UVA region, because its rays too can cause damage. For example, it has been found that UVA radiation leads to damage of the elastic and collagenous fibres of the connective tissue, causing premature ageing of the skin, and that it is to be regarded as a cause of numerous phototoxic and photoallergic

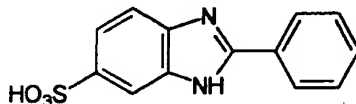
reactions. The damaging effect of UVB radiation can be reinforced by UVA radiation.

However, UV radiation can also lead to photochemical reactions, in which case the photochemical reaction products intervene in the skin's metabolism.

Such photochemical reaction products are predominantly free-radical compounds, for example hydroxyl radicals. Undefined free-radical photochemical products formed in the skin itself can also display uncontrolled subsequent reactions because of their high reactivity. However, singlet oxygen, a non-radical excited state of the oxygen molecule, can also occur under UV irradiation, as can short-lived epoxides and many other species. Singlet oxygen, for example, differs from the normal triplet oxygen (radical ground state) by its increased reactivity. However, excited, reactive (radical) triplet states of the oxygen molecule also exist.

Furthermore, UV radiation is a type of ionizing radiation. There is thus the risk that UV exposure may also create ionic species, which, in turn, are then capable of oxidative intervention in the biochemical processes.

2-Phenylbenzimidazole-5-sulphonic acid and its salts, in particular the sodium, potassium and TEA salts, obtainable for example under the name Eusolex® 232 from Merck AG, which has the following structural formula:



is a water-soluble UV filter substance which is advantageous per se.

UV absorbers or UV reflectors are mostly inorganic pigments, which are used in a known manner in cosmetics for protecting the skin from UV rays. Said inorganic pigments are oxides of titanium, zinc, iron;

zirconium, silicon, manganese, aluminium and cerium and mixtures thereof, as well as modifications.

Inorganic pigments are notable per se for their good photoprotective effect. They do however have the disadvantage that it is difficult to incorporate them satisfactorily into such formulations. Only when the particles in the final formulation are very small are they not observed to produce a disturbing "whitening" (formation of white spots on the skin) following application to the skin. The particle sizes of such pigments are usually in the range below 100 nm. In a conventional emulsion the particles tend, to a greater or lesser extent, to form agglomerates which are visible even under the light microscope. Moreover, such agglomeration does not end with the manufacturing process of a particular preparation, but continues during storage. The "whitening" can therefore increase further over a prolonged period of time. In the medium or long term, this type of agglomeration can also lead to oil loss or even emulsion breakdown.

A further disadvantage of using inorganic pigments in cosmetic formulations is that such pigments lead to severe dryness of the skin in the vast majority of cases.

Nevertheless, the disadvantage of the prior art was that normally either only comparatively low sun protection factors could be achieved, or that the sun-screen filters had an insufficient UV stability or inadequate physiological compatibility or insufficiently high solubility or dispersibility in cosmetic or dermatological preparations, or exhibited other incompatibilities with cosmetic or dermatological preparations, or had several disadvantages at the same time.

Cosmetic or dermatological preparations are frequently in the form of finely disperse multiphase systems in which one or more fatty or oily phases are present alongside one or more aqueous phases. Of these systems, the actual emulsions are, in turn, the most widespread.

In simple emulsions, one phase contains finely disperse droplets of the second phase, surrounded by an emulsifier shell (water droplets in W/O emulsions or lipid vesicles in O/W emulsions). The droplet diameters of customary emulsions are in the range from approximately 1 μm to approximately 50 μm . Finer "macroemulsions", whose droplet diameters are in the range from approximately 10^{-1} μm to approximately 1 μm , are, again without colouring additives, bluish-white in colour and opaque.

The droplet diameter of transparent or translucent microemulsions, on the other hand, is in the range from approximately 10^{-2} μm to approximately 10^{-1} μm . Such microemulsions usually have a low viscosity. The viscosity of many microemulsions of the O/W type is comparable with that of water.

A disadvantage of many O/W emulsions of the prior art is that a high content of one or more emulsifiers must always be used, since the small droplet size results in a high interface between the phases, which as a rule must be stabilized by emulsifiers.

Water-soluble UV filter substances are electrolytes which destabilize, in particular, O/W emulsions. To counteract this destabilization, polyethoxylated emulsifiers are used. However, these often have dermatological disadvantages since, although the use of customary cosmetic emulsifiers is acceptable, emulsifiers, like any chemical substance, can nevertheless cause allergic reactions or reactions based on hypersensitivity of the user in individual cases.

For example, it is known that certain photodermatoses are triggered by certain emulsifiers, but also by various fats, and simultaneous exposure to sunlight. Such photodermatoses are also called "Mallorca acne". An object of the present invention was therefore to develop sunscreen products.

Although there are completely advantageous cosmetic or dermatological preparations for protecting the skin from the harmful consequences of the effect of

UV light, a disadvantage which is often observed is that the preparations are water-resistant to an inadequate extent if at all.

Sunscreen preparations are required and used particularly frequently on beaches and in open-air swimming pools. It is then desirable that the sunscreen formulation is largely water-resistant, that is to say that it is washed off from the skin only to a small extent or not at all.

Higher sun protection factors, that is to say, for example, those above SPF 15, can generally be achieved only by large amounts of UV filter substances. If a sun protection product is still to have a high sun protection factor even after bathing, the UV filter substance must, in particular, be retained on the skin.

It is already annoying if the sun protection product has to be applied again after bathing. During bathing itself, the use of a sunscreen formulation which can be washed off may even, under certain circumstances, be irresponsible and harmful to the skin, since water is a poor absorber of light in the UVA and UVB region, as a result of which it offers no notable UV protection, not even for submerged areas of skin.

For water-resistant sunscreen formulations, the prior art usually uses water-insoluble UV filter substances, water-repellent raw materials (e.g. silicone oils in high concentrations) and/or film formers, in particular high molecular weight compounds (e.g. PVP-hexadecene copolymers). Barriers are formed between the UV filter substances lying on the skin and the water.

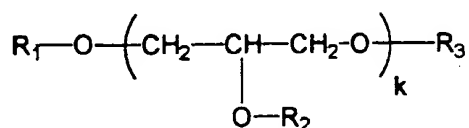
A disadvantage here is that, although diffusion of the filter substances into the water can be delayed, it cannot be prevented completely. Such products can thus lose their protective effect considerably during prolonged bathing.

The object of the present invention was thus to overcome at least some, if not all, of these disadvantages.

It was therefore surprising and unforeseeable to the expert that sun protection active ingredient combinations comprising

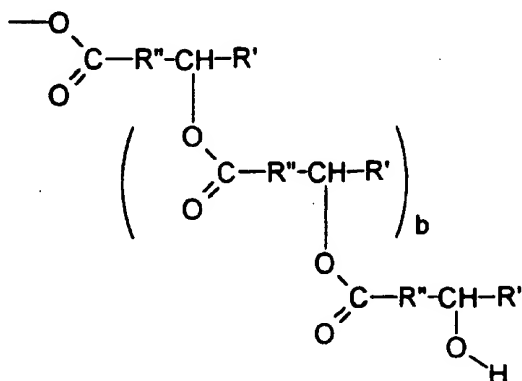
- 5 (a) one or more UV filter substances which bear one or more sulphonic acid groups or sulphonate groups on their molecular backbone and
- (b) one or more surface-active substances, selected from the group of substances of the general structural formula

10



where

- 15 - k is from 1 to 8,
- R₁, R₂ and R₃, independently of one another, are selected from the group consisting of:
- H, although in this case at least one of the radicals R₁, R₂ and R₃ must not be H,
 - 20 - branched or unbranched, saturated or unsaturated acyl [sic] radicals,
 - branched or unbranched, saturated or unsaturated acyl radicals,
- the acids on which these acyl radicals are based
- 25 being selected from the group of
- branched or unbranched, saturated or unsaturated alkanecarboxylic acids having from 8 to 24 carbon atoms, in which up to 3 aliphatic hydrogen atoms can be substituted by hydroxyl groups, and/or
 - 30 - polyester radicals of the general structure

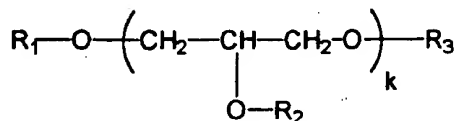


where R' is selected from the group of branched and unbranched alkyl groups having from 1 to 20 carbon atoms, and R'' is selected from the group of branched and unbranched alkylene groups having from 1 to 20 carbon atoms, and b is from 0 to 200,

overcome the disadvantages of the prior art.

According to the invention, particularly advantageous sun protection active ingredient combinations comprise

- (a) one or more UV filter substances which bear one or more sulphonic acid groups or sulphonate groups on their molecular backbone and
- (b) one or more surface-active substances, selected from the group of substances of the general structural formula



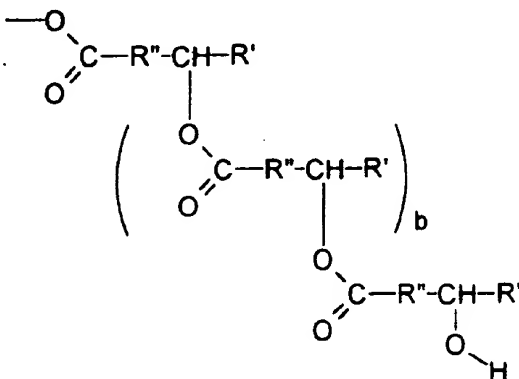
where

- k is from 1 to 8,
- R₁, R₂ and R₃, independently of one another, are selected from the group consisting of:

- H, although in this case at least one of the radicals R_1 , R_2 and R_3 must not be H,
- branched or unbranched, saturated or unsaturated acyl [sic] radicals,
- 5 - branched or unbranched, saturated or unsaturated acyl radicals,

the acids on which these acyl radicals are based being selected from the group of

- branched or unbranched, saturated or unsaturated alkanecarboxylic acids having from 8 to 24 carbon atoms, in which up to 3 aliphatic hydrogen atoms can be substituted by hydroxyl groups, and/or
- polyester radicals of the general structure
- 15



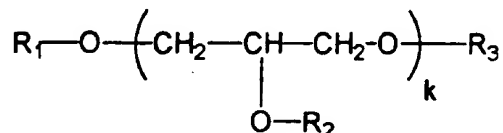
where R' is selected from the group of branched and unbranched alkyl groups having from 1 to 20 carbon atoms, and R'' is selected from the group of branched and unbranched alkylene groups having from 1 to 20 carbon atoms, and b is from 0 to 200,

and

- (c) one or more cosmetically or pharmaceutically acceptable inorganic pigments which have preferably been superficially hydrophobed.

A further advantageous embodiment of the present invention is the use of

- (a) one or more cosmetically or pharmaceutically acceptable inorganic pigments which have preferably been superficially hydrophobed for achieving or increasing the water resistance of cosmetic or dermatological sunscreen formulations which are present in the form of O/W emulsions or W/O emulsions,
- (b) where the superficially hydrophobed inorganic pigments are incorporated into the oil phase of the O/W emulsions or W/O emulsions, and
- (c) where, if desired, hydrophilic inorganic pigments are incorporated into the water phase of the O/W emulsions or W/O emulsions, and which comprise
- (d) one or more UV filter substances which bear one or more sulphonic acid groups or sulphonate groups on their molecular backbone, and
- (e) one or more surface-active substances, selected from the group of substances of the general structural formula



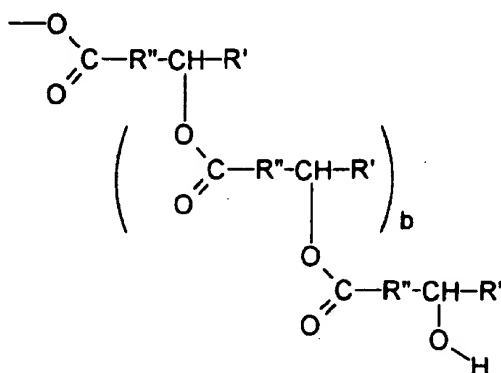
25

where

- k is from 1 to 8,
- R_1 , R_2 and R_3 , independently of one another, are selected from the group consisting of:
 - H, although in this case at least one of the radicals R_1 , R_2 and R_3 must not be H,
 - branched or unbranched, saturated or unsaturated acyl [sic] radicals,
 - branched or unbranched, saturated or unsaturated acyl radicals,

the acids on which these acyl radicals are based being selected from the group of

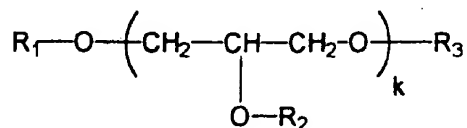
- branched or unbranched, saturated or unsaturated alkanecarboxylic acids having from 8 to 24 carbon atoms, in which up to 3 aliphatic hydrogen atoms can be substituted by hydroxyl groups, and/or
- polyester radicals of the general structure



where R' is selected from the group of branched and unbranched alkyl groups having from 1 to 20 carbon atoms, and R'' is selected from the group of branched and unbranched alkylene groups having from 1 to 20 carbon atoms, and b is from 0 to 200.

Another advantageous embodiment of the present invention is the use of

- (a) one or more surface-active substances, selected from the group of substances of the general structural formula



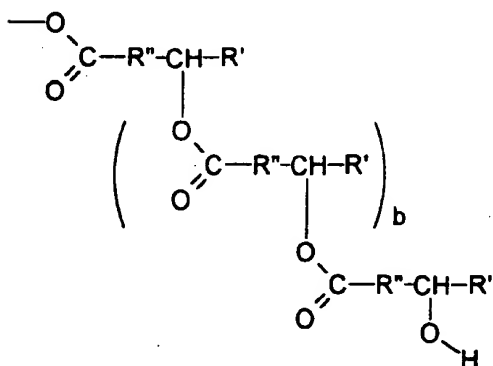
where

- k is from 1 to 8,
- R_1 , R_2 and R_3 , independently of one another, are selected from the group consisting of:

- H, although in this case at least one of the radicals R_1 , R_2 and R_3 must not be H,
- branched or unbranched, saturated or unsaturated acyl [sic] radicals,
- branched or unbranched, saturated or unsaturated acyl radicals,

the acids on which these acyl radicals are based being selected from the group of

- branched or unbranched, saturated or unsaturated alkanecarboxylic acids having from 8 to 24 carbon atoms, in which up to 3 aliphatic hydrogen atoms can be substituted by hydroxyl groups, and/or
- polyester radicals of the general structure



where R' is selected from the group of branched and unbranched alkyl groups having from 1 to 20 carbon atoms, and R'' is selected from the group of branched and unbranched alkylene groups having from 1 to 20 carbon atoms, and b is from 0 to 200,

for achieving or increasing the water resistance of cosmetic or dermatological sunscreen formulations, which

are present in the form of O/W emulsions or W/O emulsions, which comprise

(b) one or more UV filter substances which bear one or more sulphonic acid groups or sulphonate groups on their molecular backbone, and

which optionally further comprise

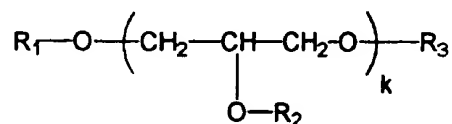
(c) one or more cosmetically or pharmaceutically acceptable inorganic pigments which are superficially hydrophobed, and which are incorporated into the oil phase of the O/W emulsions or W/O emulsions, and

(d) where any other hydrophilic inorganic pigments present are incorporated into the water phase of the O/W emulsions or W/O emulsions.

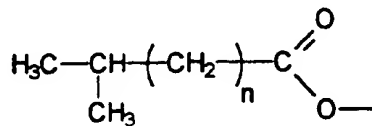
Preparations according to the invention and the described inventive uses overcome the disadvantages described for the prior art in a surprising manner. Higher sun protection factors can be achieved according to the invention than could have been assumed from the prior art.

Furthermore, it could not be foreseen from the prior art that water-resistant preparations are obtainable, according to the invention, which can achieve a considerably higher water resistance than preparations of the prior art, meaning that high sun protection factors can still be achieved even, for example, after bathing.

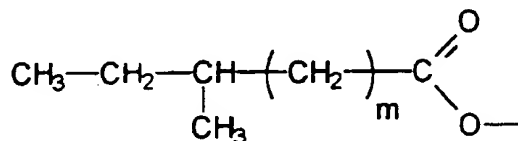
In the substances of the general structural formula



R_1 , R_2 and R_3 can advantageously represent hydrogen atoms, but are also advantageously selected from the group consisting of methyl, ethyl, propyl and isopropyl, myristoyl, palmitoyl, stearoyl and eicosoyl, and from the group which is distinguished by the chemical structures



where n is from 10 to 20, the isostearoyl radical being
5 preferred, and



where m is from 9 to 19.

k is preferably from 1-5, particularly
10 preferably from 2 to 4.

Sun protection active ingredient combinations according to the invention which have proved particularly advantageous are those which are monoglyceryl esters, diglyceryl esters, triglyceryl
15 esters and are tetraglyceryl esters and monoesters of isostearic acid, tetraglyceryl monoisostearate being particularly preferred, which in analogy to the CTFA nomenclature is also called polyglyceryl-4 isostearate.

Isostearic esters of this kind are obtainable,
20 for example, under the product name "Isolan GI 34" from Henkel Goldschmidt Chemical Corp.

Other sun protection active ingredient combinations according to the invention which have proved particularly advantageous are those which are monogly-
25 ceryl esters, diglyceryl esters, triglyceryl esters and tetraglyceryl esters and are diesters of isostearic acid, triglyceryl diisostearate being particularly preferred, which in analogy to the CTFA nomenclature is also called polyglyceryl-3 diisostearate.

30 Such isostearates can, for example, be obtained under the product name "Lameform TGI" from Henkel KGaA.

Other sun protection active ingredient combinations according to the invention which have proved

particularly advantageous are those which are monoglyceryl esters, diglyceryl esters, triglyceryl esters and tetraglyceryl esters and comprise mixtures of monoesters and diesters of isostearic acid, approximately equimolar mixtures being particularly preferred, such as, for example, diglyceryl sesquiisostearate, which in analogy to the CTFA nomenclature is also called polyglyceryl-2 sesquiisostearate.

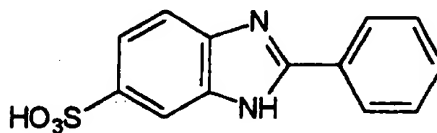
Such isostearates can, for example, be obtained under the product name "Hostacerin DGI" from Hoechst AG.

Sun protection active ingredient combinations according to the invention which have proved particularly advantageous are those whose polyester radicals are derived from hydroxystearic acid, "polyglyceryl-2 polyhydroxystearate" being particularly advantageous, which is assigned the registry numbers 156531-21-4 and 144470-58-6 in Chemical Abstracts, and which can, for example, be obtained under the trade name DEHYMULS® PGPH from Henkel KGaA.

According to the invention, such surface-active substances can be present in concentrations of from 0.005 to 50% by weight, based on the total weight of the preparations. Concentrations of from 0.5 - 10% by weight, in particular from 1.0 - 5% by weight, are preferred.

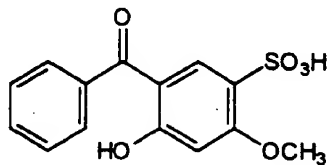
Advantageous sulphonated UV filter substances in the context of the present invention are in particular:

2-phenylbenzimidazole-5-sulphonic acid and its salts, for example the sodium, potassium or its triethanolammonium salt



sulphonic acid derivatives of benzophenones, preferably 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone-5-sulphonic acid and its

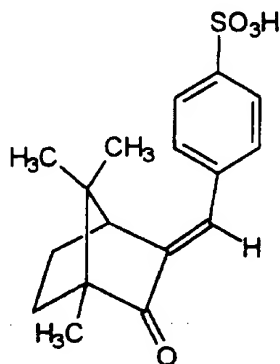
salts, for example the corresponding sodium, potassium or triethanolammonium salt:



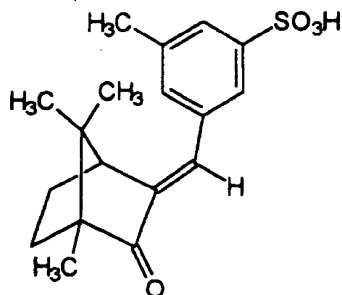
5

sulphonic acid derivatives of 3-benzylidenecamphor, such as, for example, 4-(2-oxo-3-bornylidenemethyl)benzenesulphonic acid, and its salts, for example the corresponding sodium, potassium or triethanolammonium

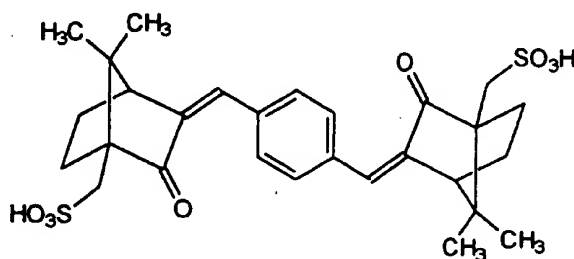
10 salt:



2-methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenemethyl)benzenesulphonic
15 acid and its salts, for example the corresponding sodium, potassium or triethanolammonium salt:



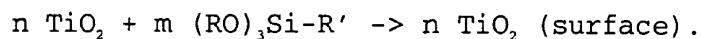
1,4-di(2-oxo-10-sulpho-3-bornylidenemethyl)benzene and its salts (the corresponding 10-sulphato compounds, for example the corresponding sodium, potassium or triethanolammonium salt), also called benzene-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenemethyl-10-sulphonic acid [lacuna]:



Cosmetic and dermatological preparations according to the invention comprise inorganic pigments based on metal oxides and/or other metal compounds which are sparingly soluble or insoluble in water, in particular the oxides of titanium (TiO_2), zinc (ZnO), iron (e.g. Fe_2O_3 [lacuna]), zirconium (ZrO_2), silicon (SiO_2), manganese (e.g. MnO), aluminium (Al_2O_3), cerium (e.g. Ce_2O_3), mixed oxides of the corresponding metals and mixtures of such oxides. Particular preference is given to pigments based on TiO_2 .

According to the invention, the inorganic pigments are present in hydrophobic form, i.e. they have been rendered superficially water-repellent. This surface treatment may comprise providing the pigments with a thin hydrophobic layer by processes known per se.

Such a process comprises, for example, producing the hydrophobic surface layer by a reaction in accordance with



n and m are stoichiometric parameters to be used as desired, and R and R' are the desired organic radicals. Hydrophobed pigments prepared, for example, as in DE-A 33 14 742 are preferred.

Advantageous TiO_2 pigments are obtainable, for example, under the trade names T 805 from Degussa or MT 100 T from Tayca or M 160 from Kemira.

Any additional water-dispersible (i.e. hydrophilic) inorganic micropigments, if desired, may, for example, be those products which are obtainable under the trade name Tioveil® from Tioxide.

The total amount of inorganic pigments, in particular hydrophobic inorganic micropigments, in the finished cosmetic or dermatological preparations is advantageously chosen from the range of from 0.1 - 30% by weight, preferably from 0.1 - 10.0, in particular from 0.5 - 6.0% by weight, based on the total weight of the preparations.

In the cosmetic or dermatological preparations according to the invention, furthermore, the more sparingly soluble components also have a better solubility than in the preparations of the prior art, even if two or more such components are present.

Furthermore, according to the invention, the agglomeration of inorganic pigment particles (which of course are present in dispersed and not dissolved form) with the consequences of "whitening", oil loss or emulsion breakdown, can be prevented, even if one or more components which are more sparingly soluble are also present.

Moreover, it is possible, according to the invention, to obtain sunscreen preparations which have a higher stability, in particular stability to decomposition under the influence of light, especially UV light, than could have been expected from the prior art. In particular, the stability of 4-(tert-butyl)-4'-methoxydibenzoylmethane is increased drastically.

Moreover, it is possible, according to the invention, to obtain preparations which are well tolerated by the skin, making distribution of valuable ingredients particularly easy.

The total amount of water-soluble UV filter substance(s) in the finished cosmetic or dermatological

preparations is advantageously chosen from the range of from 0.1 - 10.0% by weight, preferably from 0.5 - 6.0% by weight, based on the total weight of the preparations.

5 The total amount of 2-phenylbenzimidazole-5-sulphonic acid (if it is this substance which is to be used as sulphonated UV filter substance in the context of the present invention) or salts thereof in the finished cosmetic or dermatological preparations is
10 advantageously chosen from the range of from 0.1 - 10.0% by weight, preferably from 0.5 - 6.0% by weight, based on the total weight of the preparations.

 The total amount of 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone-5-sulphonic acid (if it is this substance which
15 is to be used as sulphonated UV filter substance in the context of the present invention) or salts thereof in the finished cosmetic or dermatological preparations is advantageously chosen from the range of from 0.1 - 10.0% by weight, preferably from 0.5 - 6.0% by weight, based
20 on the total weight of the preparations.

 The total amount of 4-(2-oxo-3-bornylidene-methyl)benzenesulphonic acid (if it is this substance which is to be used as sulphonated UV filter substance in the context of the present invention) or salts
25 thereof in the finished cosmetic or dermatological preparations is advantageously chosen from the range of from 0.1 - 10.0% by weight, preferably from 0.5 - 6.0% by weight, based on the total weight of the preparations.

30 The total amount of 2-methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenemethyl)benzenesulphonic acid (if it is this substance which is to be used as sulphonated UV filter substance in the context of the present invention) or salts thereof in the finished cosmetic or dermatological
35 preparations is advantageously chosen from the range of from 0.1 - 10.0% by weight, preferably from 0.5 - 6.0% by weight, based on the total weight of the preparations.

The total amount of benzene-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenemethyl-10-sulphonic acid [lacuna] (if it is this substance which is to be used as sulphonated UV filter substance in the context of the present invention) or salts thereof in the finished cosmetic or dermatological preparations is advantageously chosen from the range of from 0.1 - 10.0% by weight, preferably from 0.5 - 6.0% by weight, based on the total weight of the preparations.

10 The total amount of tris(2-ethylhexyl) 4,4',4''-(1,3,5-triazine-2,4,6-triyltriimino)trisbenzoate (as additional UV filter substance which is optionally to be used per se) in the finished cosmetic or dermatological preparations is advantageously chosen from the range of
15 from 0.1 - 10.0% by weight, preferably from 0.5 - 6.0% by weight, based on the total weight of the preparations.

 The total amount of 4-(tert-butyl)-4'-methoxydibenzoylmethane (as additional UV filter substance which
20 is optionally to be used per se) in the finished cosmetic or dermatological preparations is advantageously chosen from the range of from 0.1 - 10.0% by weight, preferably from 0.5 - 6.0% by weight, based on the total weight of the preparations.

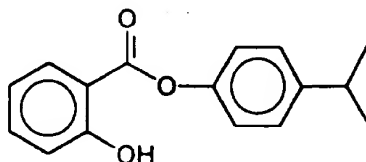
25 The total amount of 4-methylbenzylidenecamphor (as additional UV filter substance which is optionally to be used per se) in the finished cosmetic or dermatological preparations is advantageously chosen from the range of from 0.1 - 10.0% by weight, preferably from 0.5
30 - 6.0% by weight, based on the total weight of the preparations.

 The total amount of 2-ethylhexyl p-methoxycinnamate (as additional UV filter substance which is optionally to be used per se) in the finished cosmetic
35 or dermatological preparations is advantageously chosen from the range of from 0.1 - 15.0% by weight, preferably from 0.5 - 7.5% by weight, based on the total weight of the preparations.

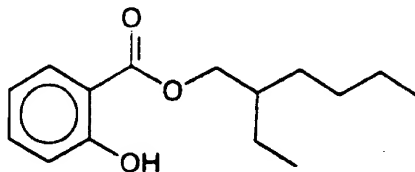
The total amount of ethylhexyl 2-cyano-3,3-diphenylacrylate (as additional UV filter substance which is optionally to be used per se) in the finished cosmetic or dermatological preparations is advantageously chosen from the range of from 0.1 - 15.0% by weight, preferably from 0.5 - 10.0% by weight, based on the total weight of the preparations.

Furthermore it is advantageous to combine the active ingredient combinations according to the invention with further UVA and/or UVB filters.

It may furthermore be advantageous, where appropriate, to combine the active ingredient combinations according to the invention with further UVA and/or UVB filters, for example certain salicylic acid derivatives, such as

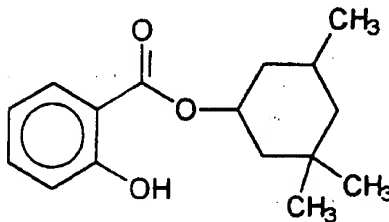


(4-isopropylbenzyl salicylate),



[sic]

(2-ethylhexyl salicylate, octyl salicylate),



(homomenthyl salicylate).

The total amount of one or more salicylic acid derivatives in the finished cosmetic or dermatological preparations is advantageously chosen from the range of
5 from 0.1 - 15.0% by weight, preferably from 0.5 - 8.0% by weight, based on the total weight of the preparations. If ethylhexyl salicylate is chosen, it is advantageous to choose the total amount thereof from the range of from 0.1 - 5.0% by weight, preferably from 0.5
10 - 2.5% by weight. If homomenthyl salicylate is chosen, it is advantageous to choose the total amount thereof from the range of 0.1 - 10.0% by weight, preferably 0.5 - 5.0% by weight.

It may also be advantageous to combine the
15 combinations according to the invention with UVA filters which have usually been present in cosmetic preparations to date. These substances are preferably derivatives of dibenzoylmethane, in particular 1-(4'-tert-butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propane-1,3-dione and 1-phenyl-3-
20 (4'-isopropylphenyl)propane-1,3-dione. These combinations, and preparations which comprise these combinations, are also provided by the invention. The amounts used for the UVB combination can be used.

It is advantageous according to the invention to
25 use in addition to the combinations according to the invention, further UVA filters and/or UVB filters, the total amount of filter substances being, for example, from 0.1% by weight to 30% by weight, preferably from 0.5 to 10% by weight, in particular from 1 to 6% by
30 weight, based on the total weight of the preparations, in order to provide cosmetic preparations which protect the skin from the entire range of ultraviolet radiation. They can also serve as sunscreen products.

Advantageous oil-soluble UVB filter substances
35 are, for example:

- 3-benzylidenecamphor derivatives, preferably
3-(4-methylbenzylidene)camphor and 3-benzylidenecamphor;

- 4-aminobenzoic acid derivatives, preferably 2-ethylhexyl 4-(dimethylamino)benzoate and amyl 4-(dimethylamino)benzoate;
- esters of cinnamic acid, preferably 2-ethylhexyl 4-methoxycinnamate and isopentyl 4-methoxycinnamate;
- derivatives of benzophenone, preferably 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2-hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenone and 2,2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone;
- esters of benzalmalonic acid, preferably di(2-ethylhexyl) 4-methoxybenzalmalonate;
- 2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazine.

The list of UVB filters mentioned which can be used in combination with the active ingredient combinations according to the invention is of course not intended to be limiting.

As mentioned above, the present invention allows a comparable or even higher sunscreen filter action to be achieved than was allowed to date by the prior art, for a lower total concentration of UV filter substances. It has also proved to be particularly advantageous to introduce an additional content of cosmetically or pharmaceutically acceptable electrolytes. Over wide concentration ranges, it is possible for the concentration of the UV filter substance or substances to be reduced by the same or certainly at least a comparable amount as that with which the preparation is topped up, as it were, with one or more electrolytes. The lower limit at which this behaviour manifests itself in a manner relevant to the consumer has as a rule proved to be a total content of about 0.5% by weight of UV filter substances.

The preparations according to the invention therefore advantageously comprise electrolytes, in particular one or more salts with the following anions: chlorides, and furthermore inorganic oxo element anions, and of these in particular sulphates, carbonates, phosphates, borates and aluminates. Electrolytes based on organic anions can also advantageously be used, for

example lactates, acetates, benzoates, propionates, tartrates, citrates and many others. Comparable effects can also be achieved by ethylenediaminetetraacetic acid and salts thereof.

5 Cations of the salts which are preferably used are ammonium, alkylammonium, alkali metal, alkaline earth metal, magnesium, iron and zinc ions. It requires no mention per se that only physiologically acceptable electrolytes should be used in cosmetics. Particular
10 preference is given to potassium chloride, sodium chloride, magnesium sulphate, zinc sulphate and mixtures thereof. Salt mixtures such as occur in the natural salt from the Dead Sea are also advantageous.

 The concentration of the electrolyte(s) should
15 be from about 0.1 - 10.0% by weight, particularly advantageously from about 0.3 - 8.0% by weight, based on the total weight of the preparation.

 The cosmetic and/or dermatological sunscreen preparations according to the invention can have the
20 customary composition and be used for cosmetic and/or dermatological sun protection, and also for treatment, care and cleansing of the skin and/or hair and as a make-up product in decorative cosmetics.

 For use, the cosmetic and dermatological preparations according to the invention are applied to the
25 skin and/or hair in an adequate amount in the manner customary for cosmetics.

 Those cosmetic and dermatological preparations which are in the form of a sunscreen product are
30 particularly preferred. These can additionally comprise at least one further UVA filter and/or at least one further UVB filter.

 The cosmetic and dermatological preparations according to the invention can comprise cosmetic auxiliaries such as are usually used in such preparations, for
35 example preservatives, bactericides, perfumes, dyes, pigments which have a colouring action, thickeners, humidifying and/or humectant substances, fats, oils, waxes or other customary constituents of a cosmetic or

dermatological formulation, such as alcohols, polyols, polymers, foam stabilizers, electrolytes, organic solvents, further emulsifiers or silicone derivatives.

5 An additional content of antioxidants is in general preferred. Favourable antioxidants which can be used according to the invention are all the antioxidants which are suitable or customary for cosmetic and/or dermatological applications.

10 The antioxidants are advantageously chosen from the group consisting of amino acids (for example glycine, histidine, tyrosine and tryptophan) and derivatives thereof, imidazoles (for example urocanic acid) and derivatives thereof, peptides, such as D,L-carnosine, D-carnosine, L-carnosine and derivatives
15 thereof (for example anserine), carotenoids, carotenes (for example α -carotene, β -carotene and lycopene) and derivatives thereof, chlorogenic acid and derivatives thereof, liponic acid and derivatives thereof (for example dihydroliponic acid), aurothioglucose,
20 propylthiouracil and other thiols (for example thioredoxin, glutathione, cysteine, cystine, cystamine and the glycosyl, N-acetyl, methyl, ethyl, propyl, amyl, butyl and lauryl, palmitoyl, oleyl, γ -linoleyl, cholesteryl and glyceryl esters thereof) and salts
25 thereof, dilauryl thiodipropionate, distearyl thiodipropionate, thiodipropionic acid and derivatives thereof (esters, ethers, peptides, lipids, nucleotides, nucleosides and salts) and sulphoximine compounds (for example buthionine sulphoximines, homocysteine
30 sulphoximine, buthionine sulphones and penta-, hexa- and heptathionine sulphoximine) in very low tolerated dosages (for example pmol to μ mol/kg), and furthermore (metal) chelators (for example α -hydroxy fatty acids, palmitic acid, phytic acid and lactoferrin), α -hydroxy
35 acids (for example citric acid, lactic acid and malic acid), humic acid, bile acid, bile extracts, bilirubin, biliverdin, EDTA, EGTA and derivatives thereof, unsaturated fatty acids and derivatives thereof (for example γ -linolenic acid, linoleic acid and oleic acid), folic

acid and derivatives thereof, ubiquinone and ubiquinol and derivatives thereof, vitamin C and derivatives (for example ascorbyl palmitate, Mg ascorbyl phosphate and ascorbyl acetate), tocopherols and derivatives (for
5 example vitamin E acetate), vitamin A and derivatives (vitamin A palmitate) and coniferyl benzoate of benzoin resin, rutic acid and derivatives thereof, α -glycosyl-rutin, ferulic acid, furfurylidene-glucitol, carnosine, butylhydroxytoluene, butylhydroxyanisole, nordihydro-
10 guaiac resin acid, nordihydroguaiaretic acid, trihydroxybutyrophenone, uric acid and derivatives thereof, mannose and derivatives thereof, zinc and derivatives thereof (for example ZnO and ZnSO₄), selenium and derivatives thereof (for example selenium-
15 methionine), stilbene and derivatives thereof (for example stilbene oxide and trans-stilbene oxide) and the derivatives of these active ingredients mentioned which are suitable according to the invention (salts, esters, ethers, sugars, nucleotides, nucleosides, peptides and
20 lipids).

The amount of the abovementioned antioxidants (one or more compounds) in the preparations is preferably from 0.001 to 30% by weight, particularly preferably from 0.05 - 20% by weight, in particular from
25 1 - 10% by weight, based on the total weight of the preparation.

If vitamin E and/or derivatives thereof are the antioxidant(s), it is advantageous to choose the particular concentrations thereof from the range of from
30 0.001 - 10% by weight, based on the total weight of the preparation.

If vitamin A or vitamin A derivatives or carotenes or derivatives thereof are the antioxidant(s), it is advantageous to choose the particular concentrations thereof from the range of from 0.001 - 10% by
35 weight, based on the total weight of the preparation.

The oil phase of the preparations according to the invention is advantageously chosen from the group consisting of esters of saturated and/or unsaturated,

branched and/or unbranched alkanecarboxylic acids having a chain length of from 3 to 30 C atoms and saturated and/or unsaturated, branched and/or unbranched alcohols having a chain length of from 3 to 30 C atoms, or from the group consisting of esters of aromatic carboxylic acids and saturated and/or unsaturated branched and/or unbranched alcohols having a chain length of from 3 to 30 C atoms. Such ester oils can then advantageously be chosen from the group consisting of isopropyl myristate, isopropyl palmitate, isopropyl stearate, isopropyl oleate, n-butyl stearate, n-hexyl laurate, n-decyl oleate, isooctyl stearate, isononyl stearate, isononyl isononanoate, 2-ethylhexyl palmitate, 2-ethylhexyl laurate, 2-hexyldecyl stearate, 2-octyldodecyl palmitate, oleyl oleate, oleyl erucate, erucyl oleate, erucyl erucate and synthetic, semi-synthetic and naturally occurring mixtures of such esters, for example jojoba oil.

Furthermore, the oil phase can advantageously be chosen from the group consisting of branched and unbranched hydrocarbons and waxes, silicone oils, dialkyl ethers, from the group consisting of saturated or unsaturated, branched or unbranched alcohols, and fatty acid triglycerides, especially the triglyceryl esters of saturated and/or unsaturated, branched and/or unbranched alkanecarboxylic acids having a chain length of from 8 to 24, in particular from 12-18 C atoms. The fatty acid triglycerides can advantageously be chosen, for example, from the group consisting of synthetic, semi-synthetic and naturally occurring oils, for example olive oil, sunflower oil, soya oil, groundnut oil, rapeseed oil, almond oil, palm oil, coconut oil, palm kernel oil and many others of this type.

Any desired mixtures of such oil and wax components are also advantageously to be used in the context of the present invention.

The oil phase is advantageously chosen from the group consisting of 2-ethylhexyl isostearate, octyldodecanol, isotridecyl isononanoate, isoeicosane,

2-ethylhexyl cocoate, C_{12-15} -alkyl benzoate, caprylic/capric triglyceride and dicaprylyl ether.

Mixtures of C_{12-15} -alkyl benzoate and 2-ethylhexyl isostearate, mixtures of C_{12-15} -alkyl benzoate and isotridecyl isononanoate and mixtures of C_{12-15} -alkyl benzoate, 2-ethylhexyl isostearate and isotridecyl isononanoate are particularly advantageous.

Of the hydrocarbons, paraffin oil, squalane and squalene are advantageously to be used in the context of the present invention.

Furthermore, the oil phase can advantageously contain cyclic or linear silicone oils or consist entirely of such oils, although it is preferable to use an additional content of other oil phase components in addition to the silicone oil or silicone oils.

Cyclomethicone (octamethylcyclotetrasiloxane) is advantageously used as a silicone oil to be used according to the invention. However, other silicone oils are also advantageously to be used in the context of the present invention, for example hexamethylcyclotri-siloxane, polydimethylsiloxane and poly(methylphenyl-siloxane).

Mixtures of cyclomethicone and isotridecyl isononanoate and of cyclomethicone and 2-ethylhexyl isostearate are furthermore particularly advantageous.

The content of the oil phase is advantageously between 1 and 50% by weight, based on the total weight of the preparations, preferably 2.5 - 30% by weight, particularly preferably 5 - 15% by weight.

The aqueous phase of the preparations according to the invention optionally advantageously comprises alcohols, diols or polyols of low C number, as well as ethers thereof, preferably ethanol, isopropanol, propylene glycol, glycerol, ethylene glycol, ethylene glycol monoethyl or monobutyl ether, propylene glycol monomethyl, monoethyl or monobutyl ether, diethylene glycol monomethyl or monoethyl ether and analogous products, and also alcohols of low C number, for example ethanol, isopropanol, 1,2-propanediol and glycerol, and,

in particular, one or more thickeners, which can advantageously be chosen from the group consisting of silicon dioxide, aluminium silicates, polysaccharides and derivatives thereof, for example hyaluronic acid, xanthan gum and hydroxypropylmethylcellulose, particularly advantageously from the group consisting of polyacrylates, preferably a polyacrylate from the group consisting of the so-called Carbopols, for example Carbopols of types 980, 981, 1382, 2984 and 5984, in each case individually or in combination.

The following examples are intended to illustrate the present invention without limiting it. Unless stated otherwise, all the amounts, contents and percentage contents are based on the weight and the total amount or on the total weight of the preparations.

Example 1

	% by weight
Polyglyceryl-4 isostearate	5.00
Caprylic/capric triglycerides	5.00
Octyldodecanol	5.00
Dicaprylyl ether	2.00
Phenylbenzimidazolesulphonic acid	4.00
TiO ₂ (hydrophobic)	3.00
Glycerin	3.00
Tocopheryl acetate	1.00
NaOH	q.s.
Perfume, preservative	q.s.
Water	to 100.00

Example 2

	% by weight
Polyglyceryl-4 isostearate	5.00
Caprylic/capric triglycerides	1.67
Octyldodecanol	1.67
Dicaprylyl ether	1.67
Phenylbenzimidazolesulphonic acid	4.00
TiO ₂ (hydrophobic)	5.00
TiO ₂ (hydrophilic)	5.00

Butylene glycol	3.00
Tocopheryl acetate	1.00
NaOH	q.s.
Perfume, preservative	q.s.
Water	to 100.00

Example 3

	% by weight
Polyglyceryl-4 isostearate	3.00
Caprylic/capric triglycerides	5.00
Octyldodecanol	5.00
Dicaprylyl ether	1.67
Benzene-1,4-di(2-oxo-3-bornylidene-methyl-10-sulphonic acid)	4.00
TiO ₂ (hydrophobic)	5.00
Glyceryl monostearate	2.00
Glycerin	3.00
Tocopheryl acetate	1.00
NaOH	q.s.
Perfume, preservative	q.s.
Water	to 100.00

Example 4

	% by weight
Polyglyceryl-4 isostearate	5.00
Caprylic/capric triglycerides	1.67
Octyldodecanol	1.67
C ₁₂₋₁₅ -Alkyl benzoates	5.00
Phenylbenzimidazolesulphonic acid	2.00
TiO ₂ (hydrophobic)	2.50
Tris[anilino(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)]triazine	3.00
4-(tert-Butyl)-4'-methoxydibenzoyl-methane	2.00
Butylene glycol	3.00
4-Methylbenzylidenecamphor	2.00
Tocopheryl acetate	1.00
Sorbitan monostearate	2.00
NaOH	q.s.

Perfume, preservative	q.s.
Water	to 100.00

Example 5

	% by weight
Polyglyceryl-3 diisostearate	5.00
Caprylic/capric triglycerides	5.00
Octyldodecanol	5.00
Dicaprylyl ether	2.00
Phenylbenzimidazolesulphonic acid	4.00
TiO ₂ (hydrophobic)	3.00
Glycerin	3.00
Tocopheryl acetate	1.00
NaOH	q.s.
Perfume, preservative	q.s.
Water	to 100.00

Example 6

	% by weight
Polyglyceryl-3 diisostearate	5.00
Caprylic/capric triglycerides	1.67
Octyldodecanol	1.67
Dicaprylyl ether	1.67
Phenylbenzimidazolesulphonic acid	4.00
TiO ₂ (hydrophobic)	5.00
TiO ₂ (hydrophilic)	5.00
Butylene glycol	3.00
Tocopheryl acetate	1.00
NaOH	q.s.
Perfume, preservative	q.s.
Water	to 100.00

Example 7

	% by weight
Polyglyceryl-3 diisostearate	3.00
Caprylic/capric triglycerides	5.00
Octyldodecanol	5.00
Dicaprylyl ether	1.67
Benzene-1,4-di(2-oxo-3-bornylidene-	4.00

methyl-10-sulphonic acid)	
TiO ₂ (hydrophobic)	5.00
Glycerin monostearate	2.00
Glycerin	3.00
Tocopheryl acetate	1.00
NaOH	q.s.
Perfume, preservative	q.s.
Water	to 100.00

Example 8

	% by weight
Polyglyceryl-3 diisostearate	5.00
Caprylic/capric triglycerides	1.67
Octyldodecanol	1.67
C ₁₂₋₁₅ -Alkyl benzoates	5.00
Phenylbenzimidazolesulphonic acid	2.00
TiO ₂ (hydrophobic)	2.50
Tris[anilino(p-carbo-2'-ethyl- 1'-hexyloxy)]triazine	3.00
4-(tert-Butyl)-4'-methoxydibenzoyl- methane	2.00
Butylene glycol	3.00
4-Methylbenzylidenecamphor	2.00
Tocopheryl acetate	1.00
Sorbitan monostearate	2.00
NaOH	q.s.
Perfume, preservative	q.s.
Water	to 100.00

Example 9

	% by weight
Polyglyceryl-2 sesquiisostearate	5.00
Caprylic/capric triglycerides	5.00
Octyldodecanol	5.00
Dicaprylyl ether	2.00
Phenylbenzimidazolesulphonic acid	4.00
TiO ₂ (hydrophobic)	3.00
Glycerin	3.00
Tocopheryl acetate	1.00

NaOH	q.s.
Perfume, preservative	q.s.
Water	to 100.00

Example 10

	% by weight
Polyglyceryl-2 sesquiisostearate	5.00
Caprylic/capric triglycerides	1.67
Octyldodecanol	1.67
Dicaprylyl ether	1.67
Phenylbenzimidazolesulphonic acid	4.00
TiO ₂ (hydrophobic)	5.00
TiO ₂ (hydrophilic)	5.00
Butylene glycol	3.00
Tocopheryl acetate	1.00
NaOH	q.s.
Perfume, preservative	q.s.
Water	to 100.00

Example 11

	% by weight
Polyglyceryl-2 sesquiisostearate	3.00
Caprylic/capric triglycerides	5.00
Octyldodecanol	5.00
Dicaprylyl ether	1.67
Benzene-1,4-di(2-oxo-3-bornylidene-methyl-10-sulphonic acid)	4.00
TiO ₂ (hydrophobic)	5.00
Glyceryl monostearate	2.00
Glycerin	3.00
Tocopheryl acetate	1.00
NaOH	q.s.
Perfume, preservative	q.s.
Water	to 100.00

Example 12

	% by weight
Polyglyceryl-2 sesquiisostearate	5.00
Caprylic/capric triglycerides	1.67

Octyldodecanol	1.67
C ₁₂₋₁₅ -Alkyl benzoates	5.00
Phenylbenzimidazolesulphonic acid	2.00
TiO ₂ (hydrophobic)	2.50
Tris[anilino(p-carbo-2'-ethyl- 1'-hexyloxy)]triazine	3.00
4-(tert-Butyl)-4'-methoxydibenzoyl- methane	2.00
Butylene glycol	3.00
4-Methylbenzylidenecamphor	2.00
Tocopheryl acetate	1.00
Sorbitan monostearate	2.00
NaOH	q.s.
Perfume, preservative	q.s.
Water	to 100.00

Example 13

	% by weight
Polyglyceryl-2 polyhydroxystearate	5.00
Caprylic/capric triglycerides	5.00
Octyldodecanol	5.00
Dicaprylyl ether	2.00
Phenylbenzimidazolesulphonic acid	4.00
TiO ₂ (hydrophobic)	3.00
Glycerin	3.00
Tocopheryl acetate	1.00
NaOH	q.s.
Perfume, preservative	q.s.
Water	to 100.00

Example 14

	% by weight
Polyglyceryl-2 polyhydroxystearate	5.00
Caprylic/capric triglycerides	1.67
Octyldodecanol	1.67
Dicaprylyl ether	1.67
Phenylbenzimidazolesulphonic acid	4.00
TiO ₂ (hydrophobic)	5.00
TiO ₂ (hydrophilic)	5.00

Butylene glycol	3.00
Tocopheryl acetate	1.00
NaOH	q.s.
Perfume, preservative	q.s.
Water	to 100.00

Example 15

	% by weight
Polyglyceryl-2 polyhydroxystearate	3.00
Caprylic/capric triglycerides	5.00
Octyldodecanol	5.00
Dicaprylyl ether	1.67
Benzene-1,4-di(2-oxo-3-bornylidene-methyl-10-sulphonic acid	4.00
TiO ₂ (hydrophobic)	5.00
Glyceryl monostearate	2.00
Glycerin	3.00
Tocopheryl acetate	1.00
NaOH	q.s.
Perfume, preservative	q.s.
Water	to 100.00

Example 16

	% by weight
Polyglyceryl-2 polyhydroxystearate	5.00
Caprylic/capric triglycerides	1.67
Octyldodecanol	1.67
C ₁₂₋₁₅ -Alkyl benzoates	5.00
Phenylbenzimidazolesulphonic acid	2.00
TiO ₂ (hydrophobic)	2.50
Tris[anilino(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)]triazine	3.00
4-(tert-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethane	2.00
Butylene glycol	3.00
4-Methylbenzylidenecamphor	2.00
Tocopheryl acetate	1.00
Sorbitan monostearate	2.00
NaOH	q.s.

Perfume, preservative

q.s.

Water

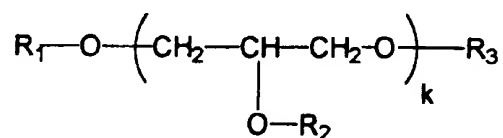
to 100.00

Patent Claims:

1. Sun protection active ingredient combinations comprising

5 (a) one or more UV filter substances which bear one or more sulphonic acid groups or sulphonate groups on their molecular backbone and

(b) one or more surface-active substances, selected from the group of substances of the general structural formula
10



where

15

- k is from 1 to 8,
- R_1 , R_2 and R_3 , independently of one another, are selected from the group consisting of:

20

- H, although in this case at least one of the radicals R_1 , R_2 and R_3 must not be H,
- branched or unbranched, saturated or unsaturated acyl [sic] radicals,
- branched or unbranched, saturated or unsaturated acyl radicals,

25

the acids on which these acyl radicals are based being selected from the group of

30

- branched or unbranched, saturated or unsaturated alkanecarboxylic acids having from 8 to 24 carbon atoms, in which up to 3 aliphatic hydrogen atoms can be substituted by hydroxyl groups, and/or
- polyester radicals of the general structure

5

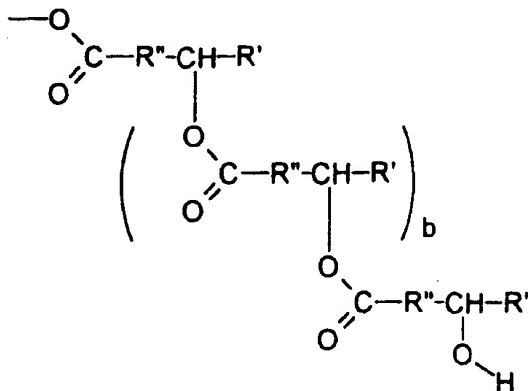
10

15

20

25

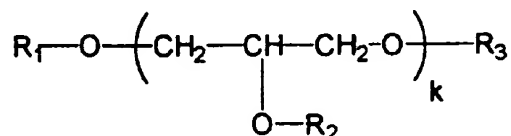
30



where R' is selected from the group of branched and unbranched alkyl groups having from 1 to 20 carbon atoms, and R" is selected from the group of branched and unbranched alkylene groups having from 1 to 20 carbon atoms, and b is from 0 to 200.

4. Use of

- (a) one or more surface-active substances, selected from the group of substances of the general structural formula



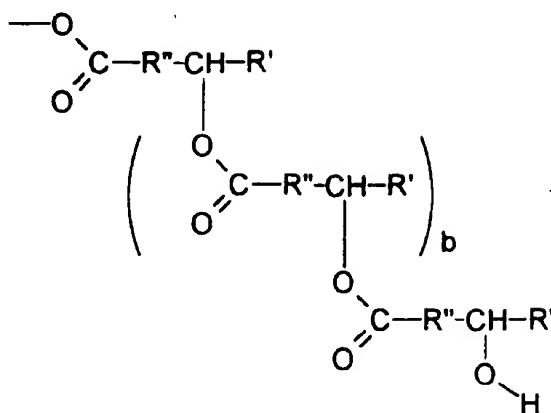
15

where

- k is from 1 to 8,
- R₁, R₂ and R₃, independently of one another, are selected from the group consisting of:
 - H, although in this case at least one of the radicals R₁, R₂ and R₃ must not be H,
 - branched or unbranched, saturated or unsaturated acyl [sic] radicals,
 - branched or unbranched, saturated or unsaturated acyl radicals,

the acids on which these acyl radicals are based being selected from the group of

- branched or unbranched, saturated or unsaturated alkanecarboxylic acids having from 8 to 24 carbon atoms, in which up to 3 aliphatic hydrogen atoms can be substituted by hydroxyl groups, and/or
- polyester radicals of the general structure



where R' is selected from the group of branched and unbranched alkyl groups having from 1 to 20 carbon atoms, and R" is selected from the group of branched and unbranched alkylene groups having from 1 to 20 carbon atoms, and b is from 0 to 200.

10 for achieving or increasing the water resistance of
cosmetic or dermatological sunscreen preparations, which
are present in the form of O/W emulsions or W/O emul-
sions, which comprise

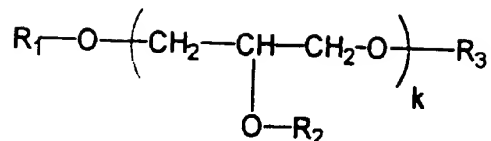
(b) one or more UV filter substances which bear one or
15 more sulphonic acid groups or sulphonate groups on
their molecular backbone, and

which optionally further comprise

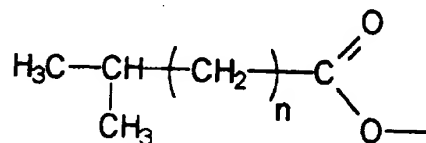
(c) one or more cosmetically or pharmaceutically acceptable inorganic pigments which are
20 superficially hydrophobed, and which are incorporated into the oil phase of the O/W emulsions or W/O emulsions, and

(d) where any other hydrophilic inorganic pigments present are incorporated into the water phase of the O/W emulsions or W/O emulsions.

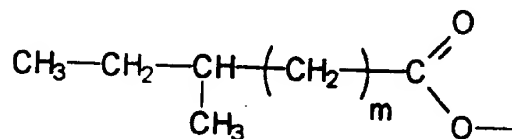
5. Preparations according to Claim 1 or 2 or uses according to Claim 3 or 4, characterized in that in the substances of the general structural formula



R_1 , R_2 and R_3 are selected from H, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, myristoyl, palmitoyl, stearoyl and eicosoyl groups, or from the group which is distinguished by the chemical structures

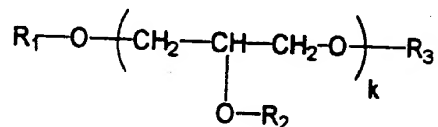


where n is from 10 to 20, the isostearyl radical being preferred, and



where m is from 9 to 19.

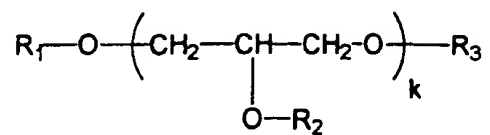
6. Preparations according to Claim 1 or 2 or uses according to Claim 3 or 4, characterized in that the substances of the general structural formula



are

selected from the group consisting of polyglyceryl-4 isostearate, polyglyceryl-3 diisostearate, polyglyceryl-2 sesquiisostearate and polyglyceryl-2 polyhydroxystearate.

7. Preparations according to Claim 1 or 2 or uses according to Claim 3 or 4, characterized in that the substances of the general structural formula



are present in concentrations of from 0.005 to 50% by
5 weight, preferably in concentrations of from 0.5 to 10%
by weight, in particular from 1.0 to 5% by weight, based
on the total weight of the preparations.

Abstract:

Sun protection active ingredient combinations comprising

- (a) one or more UV filter substances which bear one or more sulphonic acid groups or sulphonate groups on their molecular backbone and
- (b) one or more surface-active substances selected from the group of mono- or oligoglyceryl esters.